

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Fisiología de los Procesos Industriales**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio cinético de la reacción del cloro con cloruro cuproso  
y de la descomposición térmica de cloruro cúprico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Eloy García Calvo**

**Madrid, 2015**

Eloy García Calvo

TP  
1980  
146



\* 5 3 0 9 8 5 4 0 4 X \*  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 52 - 041249 - 4

ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORO CON CLORURO CUPROSO  
Y DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DE CLORURO CUPRICO

Departamento de Fisicoquímica de los Procesos Industriales  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1980



BIBLIOTECA

© Eloy García Calvo  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1980  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-37428-1980

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORO  
CON CLORURO CUPROSO Y DE LA DESCOMPOSICION  
TERMICA DE CLORURO CUPRICO

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Química Industrial

PRESENTA

ELOY GARCIA CALVO

MADRID, 1980



El presente trabajo de investigación ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Fisicoquímica de los Procesos Industriales, bajo la dirección del titular del mismo Prof. Dr. D. Luis Gutiérrez Jodra, a quien agradezco profundamente los consejos y enseñanzas que me ha proporcionado.

Así mismo, deseo hacer constar mi gratitud al Dr. D. Arturo Romero Salvador, Profesor Agregado de la Universidad Autónoma de Bilbao, y al Dr. D. Félix García-Ochoa Soria por su inestimable ayuda y constante apoyo.

Aprovecho también para agradecer a todos mis compañeros y amigos las sugerencias y adhesión que me han proporcionado.

Igualmente, quiero expresar mi reconocimiento a los Organismos Oficiales del Ministerio de Universidades e Investigación por la ayuda económica recibida para la ejecución del trabajo.

Madrid, Junio de 1980.

## I N D I C E

	<u>Pag.</u>
1.- INTRODUCCION. . . . .	1
1.1.- <u>REACCIONES HETEROGENEAS SOLIDO-FLUIDO NO CA-</u> <u>TALITICAS.</u> . . . . .	2
1.1.1.- <u>MODELOS DE WEN.</u> . . . . .	13
1.1.1.1.- <u>Estudio isoterma.</u> . . . . .	18
1.1.1.1.1.- <u>Modelo General isoterma.</u> . . . . .	18
1.1.1.1.2.- <u>Modelo de Núcleo Decreciente.</u> . . . . .	21
1.1.1.1.3.- <u>Modelo Homogéneo.</u> . . . . .	24
1.1.1.2.- <u>Estudio no isoterma.</u> . . . . .	25
1.1.1.3.- <u>Relación entre los diferentes modelos .</u>	28
1.1.1.4.- <u>Factor de efectividad.</u> . . . . .	32
1.1.1.4.1.- <u>Inestabilidades térmica y geométrica.</u> . . . . .	34
1.1.1.5.- <u>Aplicación a sistemas reaccionantes.</u> . . . . .	39

### III.

	<u>Pág.</u>
1.1.2.- MODELO DE GRANULOS. . . . .	40
1.1.3.- OTROS MODELOS. . . . .	43
1.2.- <u>RECUPERACION DE CLORO DE CORRIENTES GASEOSAS RESI-</u> <u>DUALES.</u> . . . . .	48
1.3.- <u>REACCION DE CLORURO CUPROSO CON CLORO.</u> . . . . .	52
1.4.- <u>OBJETO DEL TRABAJO.</u> . . . . .	54
 2.- EQUIPO EXPERIMENTAL. . . . .	 55
2.1.- <u>INSTALACION PARA LA REACCION DE CLORACION DE CLORU-</u> <u>RO CUPROSO.</u> . . . . .	56
2.1.1.- SISTEMAS DE ALIMENTACION. . . . .	56
2.1.2.- PRECALENTADOR. . . . .	58
2.1.3.- REACTOR DE LECHO FIJO. . . . .	59
2.1.4.- SISTEMA DE TOMA DE MUESTRAS. . . . .	61
2.1.5.- SISTEMAS DE CALEFACCION Y MEDIDA DE TEMPERATU- RAS. . . . .	62
2.2.- <u>INSTALACION PARA EL ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION</u> <u>TERMICA DE CLORURO CUPRICO.</u> . . . . .	64



	<u>Pág.</u>
2.2.1.- SISTEMA DE ALIMENTACION. . . . .	64
2.2.2.- REACTOR DE LECHO FIJO. . . . .	64
2.2.3.- SISTEMAS DE CALEFACCION, CONTROL Y MEDIDA DE TEMPERATURAS. . . . .	66
3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. . . . .	69
3.1.- <u>METODO DE ANALISIS.</u> . . . . .	70
3.1.1.- METODOS DE ANALISIS DE LOS CLORUROS DE COBRE NO SOPORTADOS. . . . .	70
3.1.1.1.- <u>Determinación de cobre total.</u> . . . .	71
3.1.1.2.- <u>Determinación de cloruros.</u> . . . .	72
3.1.1.3.- <u>Determinación de Cu (II).</u> . . . .	72
3.1.2.- METODOS DE ANALISIS DE CLORUROS DE COBRE SO- PORTADOS EN ALUMINA. . . . .	74
3.1.2.1.- <u>Análisis de la varianza.</u> . . . .	77
3.1.2.2.- <u>Análisis de la varianza aplicada a la determinación de cloruros.</u> . . . .	80
3.1.2.3.- <u>Análisis de la varianza aplicada a la de terminación de cobre.</u> . . . .	81
3.1.2.4.- <u>Elección del método de disolución.</u> . .	83

v.

	<u>pág.</u>
3.2.- <u>MATERIALES EMPLEADOS.</u> . . . . .	84
3.2.1.- MATERIALES EMPLEADOS EN LOS ESTUDIOS CINETI- COS. . . . .	84
3.2.2.- MATERIALES EMPLEADOS EN LOS ANALISIS DE LAS MUESTRAS. . . . .	85
3.3.- <u>DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO.</u> . . . . .	87
3.3.1.- EXPERIMENTO DE LA REACCION DE CLORO CON CLO- RURO CUPROSO. . . . .	87
3.3.2.- EXPERIMENTO DE DESCOMPOSICION TERMICA DE CLO- RURO CUPRICO. . . . .	89
4.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORURO CUPROSO CON CLORO. . . . .	90
4.1.- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u> . . . . .	92
4.1.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD LI- NEAL DE LOS GASES. . . . .	93
4.1.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA. .	96
4.1.3.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL RADIO MEDIO DE PARTICULA. . . . .	96
4.1.4.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CLORO. . . . .	98

4.2.- <u>INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.</u> . . . . .	103
4.2.1.- <u>ELECCION DE UN MODELO DE REACCION.</u> . . . .	104
4.2.1.1.- <u>Modelo de Núcleo Decreciente. Etapa controlante: Reacción química.</u> . . . .	105
4.2.1.2.- <u>Modelo de Núcleo Decreciente. Etapa controlante: difusión en el interior de la partícula.</u> . . . . .	113
4.2.2.- <u>DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS.</u>	122
4.2.2.1.- <u>Comprobación de la influencia de la velocidad lineal de los gases.</u> . . . .	123
4.2.2.2.- <u>Comprobación de la influencia de la temperatura.</u> . . . . .	123
4.2.2.3.- <u>Comprobación de la influencia de la temperatura.</u> . . . . .	125
4.2.2.4.- <u>Comprobación de la influencia de la concentración de cloro.</u> . . . . .	127
4.2.2.5.- <u>Calculo del coeficiente de difusión efectivo y su variación con la temperatura.</u> . . . . .	128
4.2.3.- <u>MODELO CINETICO ELEGIDO. LIMITACIONES DEL SISTEMA.</u> . . . . .	134

VII.

Pág.

5.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORURO CUPROSO IMPREGNADO EN ALUMINA CON CLORO. . . . .	135
5.1.- <u>IMPREGNACION.</u> . . . . .	136
5.1.1.- IMPREGNACION DE ALUMINA CON CLORURO CU- PROSO. . . . .	137
5.1.2.- IMPREGNACION DE ALUMINA CON CLORURO CU- PRICO. . . . .	139
5.1.2.1.- <u>Reducción de cloruro cúprico soporta-</u> <u>do en alúmina.</u> . . . . .	140
5.1.2.1.1.- Reacciones de reducción. . . . .	141
5.1.2.1.2.- Descomposición térmica. . . . .	144
5.2.- <u>ESTUDIO CINETICO.</u> . . . . .	145
5.2.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. . . . .	146
5.2.1.1.- <u>Estudio de la influencia de la velo-</u> <u>cidad lineal de los gases.</u> . . . . .	147
5.2.1.2.- <u>Estudio de la influencia de la tempe-</u> <u>ratura de reacción.</u> . . . . .	151
5.2.1.3.- <u>Estudio de la influencia del radio</u> <u>de partícula.</u> . . . . .	151
5.2.1.4.- <u>Estudio de la influencia de la concen-</u> <u>tración de cloro.</u> . . . . .	153

## VIII.

	<u>Pág.</u>
5.2.2.- ELECCION DE UN MODELO DE REACCION. . . . .	160
5.2.3.- DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS. .	172
5.2.3.1.- <u>Comprobación de la influencia de la ve-</u> <u>locidad lineal de los gases.</u> . . . . .	172
5.2.3.2.- <u>Determinación de la influencia de la</u> <u>temperatura.</u> . . . . .	174
5.2.3.3.- <u>Comprobación de la influencia de partí-</u> <u>cula sólida.</u> . . . . .	174
5.2.3.4.- <u>Comprobación de la influencia de la con-</u> <u>centración de cloro.</u> . . . . .	176
5.2.3.5.- <u>Estudio de las divergencias encontradas.</u>	179
5.3.- <u>ESTUDIO CINETICO UTILIZANDO AIRE SECO COMO GAS</u> <u>INERTE.</u> . . . . .	182
5.3.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. . . . .	182
5.3.2.- DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS. .	184
5.4.- <u>CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO Y</u> <u>SU VARIACION CON LA TEMPERATURA.</u> . . . . .	194
5.5.- <u>AJUSTE DE OTROS MODELOS.</u> . . . . .	201
5.5.1.- CONTROL DE OTRAS ETAPAS DENTRO DEL MODELO DE NUCLEO DECRECIENTE. . . . .	202
5.5.1.1.- Geometría del solido: Placas planas. .	205

1X.

	<u>Pág.</u>
5.5.2.- MODELO HOMOGNEO. . . . .	206
5.5.3.- MODELO DE GRANULOS. . . . .	206
 6.- DESCOMPOSICION TERMICA DE CLORURO CUPRICO IMPREGNADO EN ALUMINA, . . . . .	 212
6.1.- <u>ESTUDIO CINETICO EN REGIMEN ISOTERMO.</u> . . . .	214
6.1.1.- MODELOS CINETICOS. . . . .	214
6.1.1.1.- <u>Modelos integrales.</u> . . . . .	215
6.1.1.2.- <u>Modelos diferenciales.</u> . . . . .	218
6.1.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. . . . .	222
6.1.3.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMEN- TALES. . . . .	223
6.1.3.1.- <u>Aplicación de los modelos integrales.</u>	223
6.1.3.2.- <u>Aplicación de los modelos diferencia-</u> <u>les.</u> . . . . .	229
6.1.3.3.- Elección del modelo más adecuado. . . . .	232
6.2.- <u>ESTUDIO EN REGIMEN ISOTERMO.</u> . . . . .	234
6.2.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS. . . . .	235
6.2.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. . . . .	236

x.

	<u>Pág.</u>
6.2.3.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES. . . . .	236
7.- PROCEDIMIENTO PARA LA RETENCION DE CLORO- . . . . .	243
8.- RESUMEN Y CONCLUSIONES. . . . .	249
8.1.- <u>RESUMEN</u> . . . . .	250
8.2.- <u>CONCLUSIONES</u> . . . . .	255
9.- NOMENCLATURA . . . . .	258
10.- BIBLIOGRAFIA . . . . .	266

## 1.- INTRODUCCION



## 1.- INTRODUCCION

### 1.1.- REACCIONES HETEROGENEAS SOLIDO-FLUIDO NO CATALITICAS

Las reacciones sólido-fluido no catalíticas juegan un decisivo papel en la industria química actual. Además de la importancia de ciertos procesos que las incluyen -desactivación de catalizadores, tostación de sulfuros, etc.-, es de destacar el extenso campo que abarcan: metalurgia, combustión de sólidos, gasificación y licuefacción de carbón, etc.

En la década presente, el estudio de este tipo de reacciones ha conseguido importantes avances, debidos, en gran parte, al desarrollo de modelos matemáticos complejos -pero solubles mediante los poderosos instrumentos de cálculo actuales-, así como, del empleo de sofisticadas técnicas experimentales -con las que se pueden obtener datos interpretables con los calculadores comentados-. Ambas circunstancias permiten determinar los parámetros necesarios para la aplicación de los modelos citados.

Actualmente, la metodología seguida a la hora de enfocar el estudio de estas reacciones es paralela a la seguida en el de los procesos catalíticos heterogéneos; sin embargo, el papel desempeñado por el sólido en las reacciones heterogéneas no catalíticas es, generalmente, más complicado de estudiar, ya que, con frecuencia, su estructura cambia continuamente a lo largo del transcurso de la reacción.

Por otra parte, en las reacciones que nos ocupan, es necesario incluir el tiempo físico como variable, mientras que en las catalíticas esta variable solo influye en los estudios de desactivación de catalizadores, naturalmente, considerando procesos continuos.

El proceso global de las reacciones sólido-fluido, puede, para su estudio, ser desglosado en una serie de fenómenos, más simples, que se describen a continuación:

- a) Difusión de los fluidos en la película que rodea al sólido. Se entiende, tanto del reaccionante -frecuentemente gaseoso-, como del producto o productos de reacción en el caso de productos fluidos, también con frecuencia, gaseosos.

Esta etapa ha sido la más estudiada -quizás es la mejor conocida. Aunque es posible calcular la velocidad de transferencia de materia entre la corriente gaseosa y la superficie sólida, por resolución simultánea de las ecuaciones de flujo y difusión, con una gran exactitud, normalmente, en el estudio de las reacciones sólido-fluido no catalíticas, se adoptan aproximaciones, que si bien le dan un mayor empirismo a los tratamientos, el cálculo de los coeficientes se simplifica de forma considerable, sin que con ello la precisión del tratamiento disminuya excesivamente.

- b) Difusión en el interior de la partícula sólida.

Este fenómeno puede tener importancia, no solo en partículas porosas, sino tambien en materiales inicialmente no porosos, en los que los productos sólidos de reacción constituyen una ceniza porosa que queda adherida a la partícula primitiva, o mejor, al núcleo reaccionante.

Su estudio es más complicado que el de la difusión molecular, ya que existen problemas de interacción con el sólido.

Se puede afirmar que la velocidad de difusión en el interior de los poros es siempre igual o menor que la difusión molecular para las mismas condiciones; obviando, en principio, el poco explicado mecanismo de migración superficial (1).

En el estudio de este tipo de difusión se suele utilizar un coeficiente de difusión efectivo, parámetro en el que se tiene en cuenta no solo la forma -mecanismo- de difusión del fluido en el interior del sólido, sino también la estructura geométrica de los sólidos; estructura por otra parte, muy compleja, ya que consta de un gran número de poros de distintos tamaños y formas, interconectados entre sí irregularmente.

Si bien existen cuatro posibles mecanismos de difusión, solamente se hará referencia a dos -difusión ordinaria o molecular y difusión de Knudsen- dado que los otros dos mecanismos -migración superficial y flujo forzado- ocurren con menor frecuencia y su estudio presenta, en la actualidad, grandes dificultades.

La difusión molecular suele ocurrir cuando los poros son grandes y el fluido denso, ya que en estos casos el número de choques entre las propias moléculas es superior al número de choques entre las moléculas y las paredes del poro.

La difusión en régimen de Knudsen se da, por el contrario, en poros pequeños y fluidos de baja densidad, por lo que los choques con las paredes son más frecuentes que entre las propias moléculas. Cuando se produce el choque con la pared del poro, las moléculas son adsorbidas momentáneamente y emitidas en direcciones al azar.

Existen varios modelos para describir la estructura de los sólidos porosos. El más simple es el de "poros paralelos" desarrollado por Wheeler (2); en él se considera que el área vacía por unidad del área total es la porosidad de partícula. Entonces, el flujo de difusión por área total será proporcional al flujo correspondiente en el caso de que no haya sólido, siendo la constante de proporcionalidad la magnitud porosidad de partícula. La irregularidad de los poros se engloba en el denominado factor de tortuosidad.

Otro modelo propuesto es de "poros al azar" de Wakao y Smith (3); desarrollado para materiales que presentan distribución bimodal de poros -microporosidad y macroporosidad-. El modelo tiene en cuenta tres tipos de difusión, según que ésta sea a través de los macroporos, de los microporos o de los macro y microporos en serie.

Se han desarrollado otros modelos como el modelo de "poros convergentes-divergentes" de Foster y Butt (4) y el de "gas-polvo", mas recientemente desarrollado por Mason y Col.(5; 6).

En cualquier caso, la comparación entre los valores experimentales y los proporcionados por estos diversos métodos comentados se ajustan aceptablemente en determinados casos y en otros no. Si acaso, parece ser el modelo de "poros paralelos" el que mejores resultados proporciona (7).

Esta somera descripción sobre la problemática existente a la hora del cálculo del coeficiente de difusión efectivo, da idea de la complejidad de la misma y de la dificultad de determinar a qué modelos puede ajustarse un coeficiente de difusión determinado experimentalmente, más teniendo en cuenta las variaciones estructurales que suele sufrir el sólido en el tipo de reacciones que nos ocupa.

c) Etapa química de reacción.

Esta etapa puede ser descrita, al menos de forma aproximada, mediante la isoterma de adsorción de Langmuir (8). Sin embargo, dependiendo del mecanismo microscópico de la reacción química, la ecuación que describe la velocidad de esta etapa puede tener entre dos y siete constantes empíricas (9).

Las ecuaciones relativas a la etapa química pueden, en caso de ajustarse adecuadamente a los datos experimentales, proporcionar valores -por extrapolación- en condiciones no ensayadas. La certidumbre de que se cumpla la condición impuesta es difícilmente alcanzable, dado la, normalmente, amplia dispersión de los datos cinéticos obtenidos empleando las técnicas experimentales habituales. En este sentido, es claro, que pequeñas variaciones entre los valores experimentales y las proporcionadas por las ecuaciones establecidas pueden ser atribuidas, por ejemplo, a la determinación de la magnitud de las constantes de adsorción, el factor pre exponencial, la energía de activación aparente, etc. El problema se complica cuando dos mecanismos microscópicos diferentes de reacción se ajustan con parecida precisión a los datos experimentales. Esto lleva a utilizar, generalmente, ecuaciones de velocidad para la etapa química de tipo potencial; eliminando, no obstante, la posibilidad de extrapolación, pero disminuyendo la dificultad del tratamiento.

Se puede observar, basándose en las isothermas de adsorción, que el orden de reacción puede variar entre cero y dos, dependiendo de que el reaccionante gaseoso sea fuerte o levemente adsorbido.

Estas consideraciones se han comprobado experimentalmente, de forma que el valor del orden de reacción es función de condiciones tales como, reactividad de los reaccionantes, temperatura, presión, etc. (10, 11).

- d) Transferencia de calor entre la corriente gaseosa y la partícula sólida.

El transporte de energía puede llegar a tener particular importancia cuando el tipo de reacción que tiene lugar lleva implícito un intercambio de calor considerable -reacciones muy endotérmicas o muy exotérmicas-. En ocasiones, incluso, se ha observado (12, 14) por separado, el estudio, de la transferencia de calor por convección y/o radiación entre la partícula sólida y la corriente gaseosa y la transferencia por conducción en el interior del sólido.

El tratamiento a seguir en estos estudios es similar al apuntado al estudiar la transferencia de materia en ambos casos.

- e) Cambios de estructura en el sólido-reaccionante.

Este fenómeno tiene relación directa con la etapa de difusión en el exterior de la partícula, ya que, en la mayoría de los casos, a medida que la reacción transcurre las características de la estructura sólida varían, bien por formación de poros mayores o estructura más abierta, bien disminuyendo el número y diámetro de los mismos, con la consiguiente variación en el coeficiente de difusión efectivo, cuya extensa problemática ha sido anteriormente comentada.

Los cambios estructurales pueden ser debidos a fenómenos tales como la propia reacción química, sinterización, expansión, reblandecimiento, desmoronamiento, etc, produciéndose a veces varios de estos fenómenos simultáneamente.

Los cambios de estructura debidos a la reacción química, a veces, se detectan en reacciones en las que los productos son fluidos (15), pero normalmente las variaciones ocurren en reacciones con productos sólidos. La forma de tener en cuenta los cambios de estructura, en los estudios cinéticos, consiste en utilizar modelos en los que el coeficiente de difusión efectivo en el interior del sólido reaccionante y en el producto de reacción sean diferentes. Para simplificar el complejo problema, se supone que estos cambios no se producen a través de estructuras intermedias.

Cuando ocurre el fenómeno de la sinterización, las partículas sólidas se compactan, disminuyendo su porosidad, lo que suele producirse, generalmente, a temperaturas cercanas al punto de fusión. Es un fenómeno muy complejo en el que no es posible predecir los cambios estructurales que se producen.

El aumento del volumen de la partícula durante la reacción ha sido estudiado experimentalmente por varios investigadores (16-21), dada su importancia en el diseño de reactores industriales. No se conoce, en la actualidad, la forma de predecir los aumentos de volumen, no obstante, basándose en



datos experimentales (22) se puede dar como límite máximo un aumento de volumen, para que éste no produzca daños irreparables en el reactor, un valor alrededor del 20%. La tendencia lógica para intentar explicar dicho aumento de volumen se basa en determinar las transformaciones cristalográficas ocurridas durante la reacción (23).

El reblandecimiento puede tener una importancia decisiva cuando se trabaja a temperaturas cercanas a las de fusión del sólido. Este fenómeno puede ser considerado, a la hora de realizar un estudio cinético, como un caso extremo de sinterización, ya que los efectos son los mismos -disminución de número y tamaño de poros, aglomeraciones, etc.-.

El desmoronamiento de las partículas sólidas puede producir errores en el estudio cinético, ya que al disminuir y variar la forma de las mismas puede cambiar la magnitud o el mecanismo de la difusión en su interior. A nivel industrial, si bien puede aumentar la velocidad del proceso, también puede aumentar la pérdida de carga del sistema (24, 25).

Una vez expuestos, de forma somera, los distintos fenómenos a tener en cuenta en las reacciones sólido-fluido no catalíticas, el siguiente paso es relacionar y cuantificar el mayor número de los citados fenómenos, consiguiéndose tal fin mediante la aplicación de modelos que tratan de describir el proceso.

Varios autores han conseguido tener en cuenta, mediante modelos matemáticos diversos, los fenómenos de difusión, reacción química, transferencia de energía e incluso la estructura inicial del sólido reaccionante, no siendo posible, hasta el momento, tener en cuenta la posibilidad de que determinados fenómenos, paralelos al proceso de reacción, produzcan cambios estructurales en el sólido -tanto en el reaccionante, como en las cenizas-, si bien dichos autores han introducido parámetros aleatorios en las ecuaciones que definen el modelo, con el fin de ajustar dicho modelo a resultados experimentales obtenidos en unas condiciones en las que se haya comprobado la existencia de alguno de los fenómenos paralelos anteriormente comentados.

Los modelos desarrollados para el estudio de este tipo de reacciones pueden ser agrupados en tres grupos claramente diferenciados:

- Modelos de Wen y col., se desarrollan a partir de 1955 y están basados en plantear los balances de materia y energía en el interior de una partícula porosa, sin tener en cuenta los partículas más elementales que la forman. Suponen que los coeficientes de difusión efectivos, a través del reactante y del producto de reacción, no varían a lo largo de la reacción.
- Modelos de gránulos, desarrollados en la última década por Szekely y col., consideran que cada partícula esta formada por pequeños gránulos, los cuales pueden tener formas diversas.

Estos modelos ofrecen la posibilidad de introducir, como se ha comentado anteriormente, parámetros aleatorios con el fin de ajustar los modelos a resultados experimentales en reacciones en que tienen lugar fenómenos que producen cambios estructurales.

- En el tercer tipo se introducen otros modelos cuya aplicación a resultados experimentales concretos es exigua, bien por ser de reciente desarrollo o bien por ser aplicables solo a determinados casos concretos.

Las condiciones que ha de cumplir un modelo son: que constituya la representación más próxima al proceso real y que pueda emplearse sin una complicación matemática excesiva (26) por lo que cada uno de los tipos citados, se desglosan para poder introducir las simplificaciones oportunas, de forma que sean solubles para cada tipo de reacción.

Dado que los modelos propuestos por Wen y col. han sido comprobados experimentalmente en un mayor número de sistemas -probablemente, por ser los primeramente propuestos- y teniendo en cuenta además, que dichos modelos siguen un razonamiento más intuitivo que el resto, se expondrán en detalle, haciendo finalmente una comparación con otros modelos desarrollados.

#### 1.1.1.- MODELOS DE WEN

Estos modelos consideran partículas esféricas en las cuales tiene lugar una reacción irreversible entre un gas y un sólido -de orden cero respecto al sólido- para dar productos sólidos.

Al comienzo de la reacción el gas penetra en el sólido hasta una cierta profundidad -que en determinados casos puede ser todo el radio de la partícula- y reacciona con el sólido: ésta es la denominada "zona de reacción"; en ella, los parámetros dependientes del sólido se consideran iguales a los del reaccionante puro.

A medida que la reacción progresa va apareciendo, en la parte externa de la partícula, una corteza de sólido totalmente reaccionado, pues la concentración de reaccionante gaseoso es superior en la parte más externa de la partícula y la reacción es más rápida. En esta segunda etapa, la partícula se divide en dos partes claramente diferenciadas: una capa externa en la que el gas se difunde en el producto de reacción, y una zona, en el interior de la partícula, en la que se producen difusión y reacción química.

Para el planteamiento del balance de materia hay que tener en cuenta las dos etapas diferentes, tal y como se comentó anteriormente.

En la primera etapa, el balance de reaccionante gaseoso es de la forma:

$$\epsilon' \frac{\partial C_A'}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eA}' \nabla C_A') + a \frac{\partial C_S}{\partial t} \quad (1)$$

En la que el primer miembro da a la ecuación el carácter no estacionario propio de las reacciones heterogéneas no catalíticas.

El término de la derecha del segundo miembro es el de reacción química, que tiene la forma:

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = -r_s = a k_v C_{S0} (C_A' - C_A^*) \quad (2)$$

donde la diferencia de concentraciones es la fuerza impulsora de la difusión del reaccionante gaseoso en la zona de reacción. Como puede observarse, se considera la velocidad de reacción independiente de la concentración de reaccionante sólido.

Las condiciones límite son:

$$r = R \therefore D_{eA}' \cdot \nabla C_A' = k_{mA} (C_{A0} - C_A')$$

$$r = 0 \therefore \nabla C_A' = 0 \quad (3)$$

$$t = 0 \therefore C_S = C_{S0}$$

Cuando la reacción transcurre y se forma la corteza de producto, el balance de materia debe plantearse para las dos zonas, un balance en la corteza ya reaccionada y otro en la zona de reacción.

El balance en la corteza, sin término de reacción química, se expresa mediante la ecuación

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = V \cdot (D_{eA} \nabla C_A) \quad (4)$$

Con las condiciones límite:

$$r = R \therefore C_S = 0 \quad (5)$$

$$r = R \therefore D_{eA} \cdot \nabla C_A = k_{mA} (C_{Ao} - C_A)$$

El balance en la zona de reacción conduce a ecuaciones idénticas a las (1) , (2) y la segunda de la ec. (3).

Las condiciones límite comunes a los dos balances son:

$$r = r_m \therefore C'_A = C_A \quad (6)$$

$$r = r_m \therefore D'_{eA} \cdot \nabla C'_A = D_{eA} \cdot \nabla C_A$$

El balance de energía, igual que el de materia, se debe realizar para las dos etapas. En la primera de ellas, el balance de calor resulta:

$$C'_{pe} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = V(k'_e \nabla T) + a (-\Delta H_R) \frac{\partial C_S}{\partial t} \quad (7)$$

Siendo las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} r = R & \therefore k'_e \nabla T = h_c (T_s - T_o) + h_{Ra} (T_s^4 - T_w^4) \\ r = 0 & \therefore \nabla T = 0 \\ t = 0 & \therefore T = T_o \end{aligned} \quad (8)$$

En la segunda etapa de reacción el balance de energía en la corteza de productos resulta:

$$C_{Pe} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = \nabla \cdot (k_e \nabla T) \quad (9)$$

con condición límite:

$$r = R \therefore k_e \nabla T = h_c (T_s - T_o) + h_R (T_s^4 - T_w^4) \quad (10)$$

El balance en la zona de reacción es idéntico al expresado por las ecuaciones (10) y segunda de la (12).

La condición límite común a los dos balances de energía planteados, (7) y (9) , es:

$$r = r_m \therefore k_e' (VT) = k_e (VT) \quad (11)$$

La resolución conjunta de los balances de materia y energía, en cualquiera de las dos etapas de reacción supuestas, es, generalmente, compleja y siempre laboriosa. Por tanto, las ecuaciones aplicables a resultados experimentales parten de simplificaciones, tanto mayores cuanto más sencillo sea el mecanismo concebido para cada reacción.

La diferencia fundamental, de los balances expuestos con respecto a las reacciones catalizadas, es el término no estacionario. Diversos autores (27,28), mediante consideraciones matemáticas, llegan a la conclusión de que, cuando la concentración de reaccionante gaseoso es del orden de mil veces menor que la concentración de sólido -esto ocurre para gases cuya presión de trabajo no sea muy alta-, se puede considerar el balance de materia en régimen estacionario sin errores apreciables.

La aproximación al estado estacionario en el balance de energía, es posible, si la capacidad calorífica del sólido es muy baja y el



calor de reacción es alto (29). En caso contrario, pueden darse variaciones bruscas de temperatura en la partícula, sin poder ser reflejadas por el modelo (30).

Dada la dificultad de resolución de las ecuaciones anteriormente expuestas, se aborda en primer lugar el estudio isoterma, desarrollando dicho estudio desde el modelo general isoterma a los modelos más simplificados, pasando posteriormente al estudio de un modelo simplificado no isoterma.

#### 1.1.1.1.- Estudio isoterma

Cuando las reacciones a estudiar no van acompañadas de efectos térmicos importantes -calores de reacción bajos-, suponer que la reacción tiene lugar en régimen isoterma simplifica el tratamiento de los resultados experimentales, sin que por ello se introduzcan errores importantes.

##### 1.1.1.1.1.- *Modelo General isoterma*

Este modelo parte de las ecuaciones del balance de materia (1) a (6), eliminando los términos no estacionarios y suponiendo tamaño de partícula constante a lo largo de la reacción.

En la primera etapa de la reacción -sin corteza de productos-, los perfiles de concentración del gas vienen dados por:

$$\frac{C_A' - C_A^*}{C_{Ao} - C_A^*} = \frac{1}{\theta_{vc}} \frac{\text{sh}(\phi_V' \cdot \xi)}{\xi \cdot \text{sh}(\phi_V')} \quad (12)$$

siendo:

$$\phi_V' = R \left[ \frac{a \cdot k_v \cdot C_{So}}{D_{eA}'} \right]^{1/2} \quad (13)$$

$$\theta_{vc} = 1 + \frac{1}{N_{Sh}'} [\phi_V' \coth(\phi_V') - 1] \quad (14)$$

y la conversión de sólido, por:

$$x = \frac{3}{(\phi_V')^2} [\phi_V' \coth(\phi_V') - 1] \frac{\theta_v}{\theta_{vc}} \quad (15)$$

donde:  $\theta_v = k_v \cdot (C_{Ao} - C_A^*) \cdot t \quad (16)$

El tiempo al que comienza a considerarse la segunda etapa de reacción se obtiene empleando la ecuación:

$$t_e = \frac{\theta_{vc}}{k_v (C_{Ao} - C_A^*)} \quad (17)$$

Siendo la concentración de sólido en la superficie exterior de la zona de reacción, la siguiente:

$$C_S = C_{So} \left( 1 - \frac{\text{sh}(\phi'_V \cdot \xi)}{\xi \cdot \text{sh}(\phi'_V)} \right) \quad (18)$$

Por resolución simultánea de las ecuaciones del balance de materia en la zona de reacción y en la corteza de producto, pueden obtenerse los perfiles de la concentración del reaccionante gaseoso en la zona de reacción, en el producto sólido y en el límite entre ambos (31, 32).

La conversión de reaccionante sólido se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$X = 1 - \xi_m^3 + \frac{3 \xi_m}{(\phi'_V)^2} \left[ \phi'_V \cdot \xi_m \cdot \coth(\phi'_V \cdot \xi_m) - 1 \right] \quad (19)$$

#### 1.1.1.1.2.- Modelo de Núcleo Decreciente

Existen gran número de reacciones que tienen lugar entre un gas y un sólido no poroso, dando lugar a productos sólidos porosos. El tratamiento a seguir con este tipo de reacciones es aplicar los balances de materia, con la condición de que el coeficiente de difusión efectivo en el reaccionante sólido sea nulo; de esta forma, el balance general queda reducido a la ecuación (4), con las condiciones límite siguientes:

$$\begin{aligned} r = R \therefore D_{eA} \cdot C_A &= k_{mA} \cdot (C_{Ao} - C_{Ac}) \\ r = r_c \therefore D_{eA} \cdot C_A &= a \cdot k_s \cdot C_{So} \cdot C_{Ac} \end{aligned} \quad (20)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene el perfil de concentración del reaccionante gaseoso en la capa porosa de productos:

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \frac{\left( 1 + \frac{D_{eA}}{a \cdot k_s \cdot C_{So} \cdot r_c} \right) \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\left( 1 + \frac{D_{eA}}{a \cdot k_s \cdot C_{So} \cdot r_c} \right) \frac{1}{r_c} - \left( 1 - \frac{D_{eA}}{k_{mA} R} \right) \frac{1}{R}} \quad (21)$$

y el tiempo necesario para alcanzar una determinada conversión de sólido viene, entonces, dado por:

$$t = \frac{R C_{So}}{b C_{Ao}} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{k_{mA}} - \frac{R}{D_{eA}} \right) X + \frac{b}{k_g \cdot C_{So}} \left[ 1 - (1-X)^{1/3} \right] + \right. \\ \left. + \frac{R}{2 D_{eA}} \left[ 1 - (1-X)^{2/3} \right] \right] \quad (22)$$

$$\text{Siendo} \quad X = 1 - \frac{r_c^3}{R^3} \quad (23)$$

Las ecuaciones (21) y (22) surgen de la consideración de que no existe una determinada etapa controlante de la velocidad, sino que en la velocidad global tiene influencia la difusión externa, la interna y la reacción química, en un mismo orden de magnitud.

Cuando el proceso global tiene una etapa controlante -etapa cuya velocidad es mucho menor que cualquiera de las demás-, las ecuaciones que relacionan la conversión del sólido con el tiempo necesario para conseguirla se simplifican sensiblemente.

Suponiendo que la etapa controlante es la difusión a través de la película gaseosa, la ecuación (22) queda de la forma:

$$t = \tau_p \cdot X \quad (24)$$

siendo  $\tau_p$  el tiempo necesario para la conversión completa de sólido, cuando la etapa controlante de la reacción es la citada, y que viene dado por

$$\tau_p = \frac{C_{So} \cdot R}{3b \cdot k_{mA} \cdot C_{Ao}} \quad (25)$$

Cuando la etapa controlante es la difusión en el interior del producto sólido, la ecuación característica es:

$$t = \tau_D \left[ 1 - 3 (1-X)^{2/3} + 2 (1-X) \right] \quad (26)$$

donde:

$$\tau_D = \frac{C_{So} \cdot R^2}{6b \cdot D_{eA} \cdot C_{Ao}} \quad (27)$$

que es, igualmente, el tiempo necesario para alcanzar la conversión completa del sólido.

Si es la etapa de reacción química la controlante, se obtiene:

$$t = \tau_R \cdot (1 - (1-X)^{1/3}) \quad (28)$$

siendo:

$$\tau_R = \frac{R}{k_s \cdot C_{AO}} \quad (29)$$

Ecuaciones similares han sido obtenidas por Levenspiel (26), planteando los balances de materia con las restricciones precisas para la suposición de las distintas etapas controlantes.

#### 1.1.1.1.3.- Modelo Homogéneo

Este modelo parte de las ecuaciones generales del balance de materia, suponiendo que el coeficiente de difusión efectivo se mantiene constante en toda la partícula y durante todo el tiempo de reacción ( $D'_{eA} = D_{eA}$ ).

En el caso extremo de que el coeficiente de difusión efectivo tenga un valor elevado, acompañado este hecho de una lenta etapa de reacción química, de forma que la concentración de reaccionante gaseoso se mantenga constante, y con igual valor en toda la partícula, la reacción puede ser tratada como Nucleo Decreciente controlando la difusión en la película gaseosa, siendo difícil la distinción entre ambos.

Cuando la difusión en el interior del sólido es suficientemente lenta, para suponer que es la etapa controlante del proceso global, las ecuaciones que resultan son idénticas a las obtenidas con

el modelo de Núcleo Decreciente cuando la etapa controlante es la difusión en el interior de las partículas (32).

Las resoluciones de las ecuaciones del balance de materia son válidas para el modelo en cuestión, unificando los valores de los coeficientes de difusión efectivos.

Estas soluciones no son expuestas debido a que, como se ha comentado anteriormente, el modelo tiene un escaso margen de aplicación, motivo por el que, además, no ha sido aplicado en la interpretación de resultados experimentales.

#### 1.1.1.2.- Estudio no isoterma

La resolución de las ecuaciones, de los balances de materia y energía, para el modelo general, resulta de una gran dificultad y, en casi la totalidad de los sistemas, se introducen simplificaciones, por lo que la resolución de las ecuaciones, aparte de su dificultad, conduce a soluciones que carecen de valor práctico.

Nos referiremos, exclusivamente, al modelo de núcleo decreciente no isoterma dado, por el contrario, su gran aplicación práctica.

Las ecuaciones diferenciales de partida son idénticas a las (4) y (9), para el balance de materia y de calor respectivamente, con las condiciones límite:



$$\begin{aligned}
 r = R & \therefore D_{eA} \cdot \nabla C_A = k_{mA} \cdot (C_{Ao} - C_A) \\
 r = r_c & \therefore D_{eA} \cdot \nabla C_A = a \cdot k_s \cdot C_{So} \cdot C_{Ac} \\
 r = r_c & \therefore -D_{eA} \cdot \nabla C_A = a \cdot C_{So} \cdot (dr_c/dt)
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

para el balance de materia, y

$$\begin{aligned}
 r = r_c & \therefore -k_e \cdot \nabla T = h_c \cdot (T_S - T_o) + h_{Ra} \cdot (T_S^4 - T_W^4) \\
 r = r_c & \therefore 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot a \cdot k_s \cdot C_{So} \cdot C_{Ac} \cdot (-\Delta H) + 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot k_e \cdot \nabla T = \\
 & = 4 \cdot \pi \cdot r_c^3 \cdot \rho_c \cdot C_{Pc} \cdot (dT_c/dt)
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

$$t = 0 \therefore T = T_c = T_o$$

para el balance de energía.

En el balance de materia se han eliminado los términos dependientes del tiempo, ya que, como se ha comentado anteriormente, la aproximación al estado estacionario es válida.

Las ecuaciones propuestas pueden resolverse simultáneamente por métodos numéricos, sin embargo, en el caso concreto de transferencia de calor con frente de reacción móvil, son generalmente difíciles y complicadas de resolver.

La solución por métodos numéricos se simplifica, suponiendo que la distribución de temperatura en la capa de cenizas puede aproximarse a un perfil estacionario, con lo que se obtiene, de forma más simple, el término de acumulación de calor (36). Esta simplificación no es posible al final de la reacción, cuando el reaccionante sólido está prácticamente agotado.

El término de acumulación se calcula resolviendo la ecuación (32), con la simplificación expuesta anteriormente.

$$\text{Acum} = \int_{r_c}^r 4 \cdot \pi \cdot C_{pe} \cdot r^2 \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) dr \quad (32)$$

La resolución de las ecuaciones aludidas se simplifica más aún, si se considera la capacidad calorífica del sólido lo suficientemente pequeña para suponer una distribución de temperatura estacionaria durante todo el tiempo de reacción -estado estacionario-. Así, las ecuaciones que determinan la concentración de reaccionante gaseoso y la temperatura en la superficie de reacción son, respectivamente:

$$\frac{C_{AC}}{C_{Ao}} = \frac{(T_c/T_o) / r_c^2 \cdot a \cdot k_s \cdot C_{So}}{\frac{(T_c/T_o)}{r_c^2 \cdot a \cdot k_s \cdot C_{So}} + \frac{1}{D_{eA}} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{R^2 k_{mA}}} \quad (33)$$

$$T_C - T_O = r_C^2 \cdot a \cdot k_s \cdot C_{SO} \cdot C_{AC} \cdot (-\Delta H_R) \left[ \frac{1}{k_e} \left( \frac{1}{r_C} - \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{R^2 \cdot h_C} \right] \quad (34)$$

#### 1.1.1.3.- Relación entre los diferentes modelos

Cada uno de los modelos tratados representa situaciones concretas y diferenciadas en sistemas de reacción sólido-gas no catalíticos; no obstante, con el fin de unificar criterios y seguir un mismo tratamiento en los diferentes sistemas, se ha determinado la relación que existe entre la constante volumétrica de velocidad de reacción  $-k_v-$ , utilizada en los modelos general y homogéneo, y la constante de velocidad superficial  $-k_s-$ , utilizada en el modelo de núcleo decreciente.

Este último modelo, como consecuencia de su mayor facilidad de aplicación, ha sido el más empleado, por lo que diversos autores han intentado adaptar, los estudios llevados a cabo con el resto de los modelos (29, 32, 37-41), a este último.

Ishida y Wen (42,43), dentro del modelo general, postulan tres diferentes mecanismos, por medio de los cuales pueden transcurrir este tipo de reacciones, según la estructura del sólido reactivo, éstos son:

- reacción volumétrica en sólidos muy porosos.
- reacción en partículas formadas por gránulos de elevada densidad.
- reacción con crecimiento de poros cilíndricos en el sólido (39).

A continuación, se establecen, mediante las consideraciones matemáticas adecuadas en cada caso, la relación que liga la constante de velocidad de reacción superficial, según el modelo de núcleo decreciente, con las magnitudes -convenientemente agrupadas- propias de los modelos antes citados. De esta forma, reducen el tratamiento de estos modelos, relativamente complejos, al de núcleo decreciente, del que ya se ha indicado su facilidad de aplicación a los datos experimentales de partida, sin introducir errores considerables.

Así, para reacciones en sólidos muy porosos la citada relación es:

$$\bar{k}_s = \left[ \frac{(1-n) \cdot k_v \cdot C_{So}^{n-1} \cdot D_e A}{a \cdot C_{So}} \right]^{1/2} \quad \text{para } 0 < n < 1 \quad (35)$$

En partículas sólidas formadas por gránulos de alta densidad:

$$\bar{k}_s = \left[ \frac{2 \frac{k_s''}{R'' + \phi_s R''/6} \cdot D_{eA}}{3 a \cdot C_{S0}} \left[ 1 - \left( \frac{r_c''}{R''} \right)^3 \right] \right]^{1/2} \quad (36)$$

Donde  $k_s''$ ,  $R''$  y  $\phi_s''$  son magnitudes referidas a los gránulos que forman la partícula, y  $r_c''$  es el radio equivalente de gránulo no reaccionado. La determinación de estas magnitudes es difícil, por lo que la aproximación al modelo de núcleo decreciente para partículas formadas por gránulos presenta, a veces, serias dificultades. La aproximación se facilita cuando la reacción en los gránulos se lleva a cabo con el control de una sola etapa.

Así, cuando la etapa química controla la velocidad de reacción en el gránulo, la ecuación (36) se simplifica a:

$$\bar{k}_s = 0,832 \left[ \frac{k_s'' \cdot D_{eA}}{R'' \cdot a \cdot C_{S0}} \right]^{1/2} \quad (37)$$

Si es la difusión en la capa de productos que rodea el núcleo del granulo reaccionante, la constante de reacción superficial viene dada por:

$$\bar{k}_s = \frac{2,01}{a} \left[ \frac{D_{eA}'' \cdot D_{eA}}{C_{SO}'' \cdot R''^2 \cdot C_{SO}} \right] \quad (38)$$

Si la reacción tiene lugar con crecimiento en los poros, se obtiene:

$$\bar{k}_s = \left[ \frac{2 k_s'' \cdot D_{eA} \cdot (1 - \epsilon_0)}{a \cdot \pi \cdot C_{SO}' \cdot r_{PO} \cdot (\epsilon^* - \epsilon_0) \cdot (r_{PO} - 1) L_p} \right]^{1/2} \quad (38)$$

La magnitud  $\epsilon^*$  -al igual que anteriormente- puede calcularse mediante un complejo tratamiento matemático (42), a partir del valor de  $\epsilon_0$ .

Como puede observarse, las ecuaciones (35) a (39) tienen todas la misma forma:

$$\bar{k}_s = \left[ \frac{K \cdot D_{eA}}{a \cdot C_{SO}} \right]^{1/2} \quad (40)$$

donde  $K$  puede ser determinada según la estructura sólida y las condiciones de reacción del sistema.

Cuando la reacción no puede ser estudiada en régimen isoterma, la constante de velocidad superficial equivalente  $-\bar{k}_s$  - suele

determinarse con un error que, a veces, hace inaplicable la aproximación al modelo de núcleo sin reaccionar (43).

#### 1.1.1.4. Factor de efectividad

De manera similar a las reacciones catalíticas, se ha introducido (29, 31, 32) el denominado factor de efectividad  $\eta_g$  definido como el cociente entre la velocidad de reacción real y la velocidad de reacción en condiciones del seno de la corriente gaseosa que atraviesa el lecho.

La diferencia entre el factor de efectividad definido en las reacciones catalíticas y en las no catalíticas, radica en el hecho de que, en el último caso, se define basado en las condiciones de temperatura y concentración de la corriente fluida, y en el primero se define basado en la temperatura y concentración en la superficie del catalizador sólido.

Mediante el uso del factor de efectividad pueden analizarse, de forma sencilla, los efectos de transferencia de materia y calor, calor de reacción, energía de activación, etc., en la velocidad global del proceso. Para el modelo de núcleo decreciente, el factor de efectividad equivale a la velocidad de reacción adimensional por unidad de área de la interfase de reacción, siendo la ecuación que define este parámetro, la siguiente:

$$\eta_s = \frac{k_s(T_c) \cdot C_{Ac}}{k_s(T_o) \cdot C_{Ao}} \quad (41)$$

que desarrollada, para aplicación inmediata, resulta:

$$\eta_s = \frac{1}{\frac{T_c/T_o}{\exp \left[ E/RT_o \cdot (1 - T_o/T_c) \right]} + \phi_s \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 \left[ \frac{1}{N_{Sh}} + \frac{R}{r_c} - 1 \right]} \quad (42)$$

siendo:

$$\phi_s = \frac{a \cdot R \cdot k_s(T_o)}{DeA(T_o)} \quad (43)$$

Cuando se considera que la reacción tiene lugar en régimen isoterma la ecuación (41) se simplifica a la (44).

$$\eta_s = \frac{1}{1 + \phi_s \frac{r_c}{R} \left( 1 - \frac{r_c}{R} \right) + \frac{\phi_s}{N_{Sh}} \left( \frac{r_c}{R} \right)^2} \quad (44)$$



Como puede observarse, para sistemas de reacción isotermos, el valor del factor de efectividad tiene un valor máximo igual a la unidad y siempre se aproxima a este límite en los momentos finales de la reacción. Esto no ocurre en régimen no isoterma, en el que el citado factor alcanza valores superiores a la unidad -en reacciones exotérmicas-.

#### 1.1.1.4.1.- Inestabilidades geométrica y térmica.

Cuando la reacción tiene lugar en la superficie sólida, el estudio de la velocidad de reacción y el análisis de los factores que intervienen en la reacción pueden ser abordados mediante el modelo de núcleo decreciente. Existen una serie de estudios experimentales (36, 44-47), basados en este modelo, que presentan conclusiones contradictorias. Este hecho puede explicarse suponiendo la existencia de discontinuidades -inestabilidad- en el valor de la velocidad global de reacción. Se consideran dos tipos de inestabilidades: geométrica y térmica.

Para una partícula con el núcleo no reaccionado, la conversión global del sólido aumenta continuamente, mientras que la velocidad de reacción por unidad de área disminuye -ya que la concentración del fluido va disminuyendo a través de las cenizas, teniendo por lo tanto un valor menor en la superficie de reacción-, en consecuencia, ante una irregularidad en la estructura sólida, dentro de esta irregularidad, la velocidad de reacción será menor a mayor profundidad en la misma, por lo tanto, dicha irregularidad tiende a aumentar su volumen, y por tanto su superficie de reacción, así que aumentan, tanto

la velocidad de reacción del proceso -consumo de reactivos-, como la magnitud de la irregularidad estructural, notendiendo el sistema a compensar las variaciones primeramente producidas. Por ello, el fenómeno se conoce como inestabilidad geométrica.

Para determinar con exactitud, a partir de los resultados experimentales, en qué momento de la reacción tiene lugar esta inestabilidad, se representa el factor de efectividad frente a la conversión de forma que cuando el factor de efectividad aumenta al aumentar la conversión puede asegurarse la existencia de inestabilidad geométrica.

Esta forma de inestabilidad puede tener lugar tanto en condiciones isothermas como en no isothermas.

La inestabilidad térmica solo es posible en reacciones exotérmicas, y puede ser debida a dos causas diferentes: una temperatura metaestable de operación en un momento dado o una transición súbita de una a otra etapa controlante de la velocidad del proceso global.

Representando las velocidades de generación y pérdida de calor frente a la temperatura -(fig 1)- se obtienen una curva en S y una recta, respectivamente. Como puede observarse, si la temperatura en el seno del fluido es suficientemente baja - $T'$ - la reacción tiene lugar de forma estable, pero a una velocidad muy baja. Si la temperatura es alta - $T''$ - la reacción se produce también sin discontinuidades

en su velocidad y con un valor alto de esta magnitud. Cuando la temperatura en el seno del fluido es intermedia  $-T''-$  y la reacción tiene lugar en las condiciones señaladas en el punto 3 (fig. 1), cualquier pequeño incremento de temperatura en la superficie de reacción provoca que las condiciones del sistema pasen, de forma instantánea, a las definidas por el punto 4. De la misma manera, una pequeña disminución en la temperatura de la superficie de reacción lleva al sistema a las condiciones definidas por el punto 2. Por tanto, el punto 5 es un punto metaestable, en el que se cumplen las siguientes condiciones:

$$Q \text{ gen.} = Q \text{ per.} \quad (45)$$

$$\frac{\partial Q \text{ gen.}}{\partial T_c} > \frac{\partial Q \text{ per.}}{\partial T_c} \quad (46)$$

La inestabilidad debida a un cambio de la etapa controlante de la velocidad, tiene lugar sin variación en las condiciones que rodean la partícula sólida, por variación en las velocidades de generación y pérdida de calor (36-46).

Esta transición súbita de etapa controlante tiene lugar cuando la capacidad calorífica de la partícula sólida es nula. Esto es consecuencia de la suposición del estado estacionario, porque el cambio de etapa controlante no es instantáneo en realidad, y, por tanto, durante dicho cambio, la aproximación al estado estacionario no es válida. De cualquier forma, la transición puede tener lugar en un espacio de tiempo relativamente corto, dando origen a una determinada

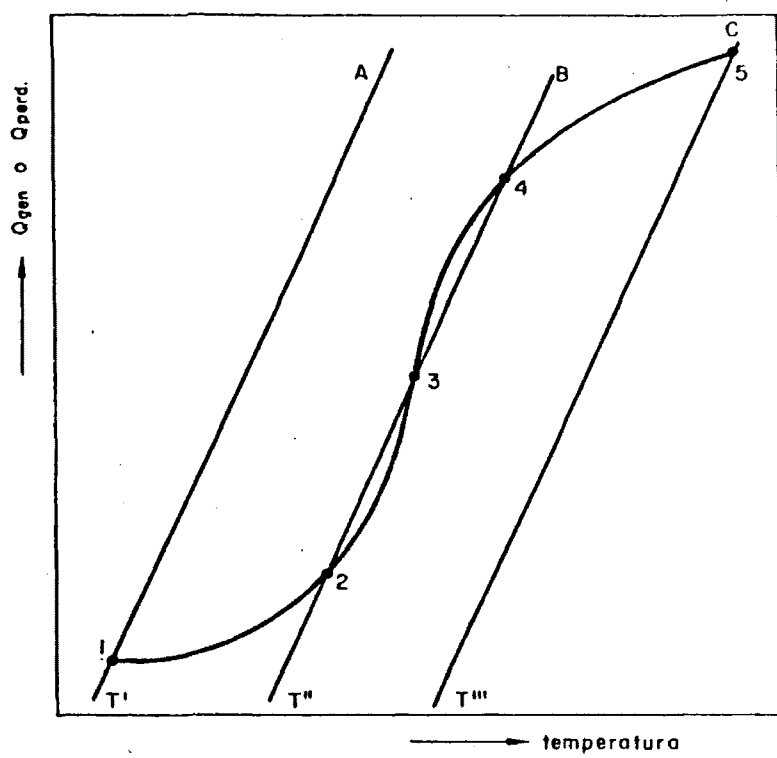


FIG. 1.- CALORES GENERADO Y PERDIDO vs. TEMPERATURA.

forma de inestabilidad. Cuando esta transición tiene lugar, la velocidad aumenta rápidamente pudiendo dar origen a inestabilidad geométrica durante la transición.

Se han desarrollado varios criterios para predecir la posibilidad de inestabilidad térmica de cualquiera de los dos tipos. Así, Beveridge y Goldie (44), llegan a la conclusión de que no puede aparecer inestabilidad térmica si se cumple que:

$$\phi_s \left[ \frac{r_c}{R} - \left( 1 - \frac{1}{N_{Sh}} \right) \cdot \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 \right] > \left( \frac{E}{R} - 4 \right) \cdot \left( \frac{E}{R \cdot T_o} \cdot e^2 \right) \quad (47)$$

Otros autores (45, 47-49) dan criterios de inestabilidad similares.

La forma más utilizada de determinar la posibilidad de inestabilidades es mediante la representación del factor de efectividad frente a la conversión, siendo las discontinuidades en la curva obtenida lo que denota la existencia las mismas. Sin embargo, dicha representación no proporciona información acerca de la magnitud relativa de la velocidad de las etapas individuales.

#### 1.1.1.5.- Aplicación a sistemas reaccionantes

Ya en 1929, Ogawa (50) aplicó un modelo empírico, fácilmente transformable al modelo de núcleo sin reaccionar, para analizar el problema de difusión en la tostación de sulfuro de zinc.

Weisz y Goodwin (51-52) aplican el mismo modelo a la combustión de depósitos carbonosos en catalizadores, pudiéndose considerar régimen isoterma en un determinado rango de temperaturas.

El sistema al que se ha aplicado en más ocasiones los modelos estudiados ha sido a las reacciones del carbón, bien sea en combustión (36, 53-56) o en gasificación (57-60).

Por su creciente importancia cabe destacar los estudios sobre la hidrofluoración de compuestos de uranio en régimen isoterma (61, 62) y en régimen no isoterma (63).

Se han aplicado también dichos modelos a la tostación de pirritas (45), tanto para régimen isoterma como no isoterma, y a la reducción de óxidos de hierro (64-68), dada su importancia industrial.

Los resultados obtenidos, aunque difieren de unos casos a otros, son, en general, aceptables.

### 1.1.2.- MODELO DE GRANULOS

Este modelo, alternativo de los estudiados anteriormente, parte de la suposición de que las partículas sólidas -con forma de esferas, cilindros o placas planas- están formadas por granulos individuales que, a su vez, pueden tener las tres formas antes citadas, por lo que existen, en principio, nueve tipos básicos de partículas, combinación de la forma de éstas y de las de los gránulos que la componen.

El modelo ha sido ampliamente estudiado por Shon y Szekely (69-73), generalizando numerosos modelos propuestos previamente (74-79).

En las ecuaciones de los balances de materia y energía se introducen parámetros relativos a la partícula sólida y a los gránulos que la constituyen. Estos parámetros son: superficie, volumen y factor de forma -que toma los valores 1, 2 ó 3 según sean placas planas, cilindros o esferas, respectivamente- de las partículas.

Las simplificaciones realizadas para su resolución son las siguientes:

- Aproximación Al estado estacionario para describir la concentración de reaccionante gaseoso en el interior de la partícula (80).

- La estructura macroscópica del sólido es uniforme y no es afectada por la reacción.
- El coeficiente de difusión efectivo no varía en el interior de la partícula.
- La difusión de reaccionante gaseoso, a través de la capa de productos de los gránulos individuales, no afecta a la velocidad de reacción.
- Los gradientes de temperatura en el interior de los gránulos son despreciables.

La resolución de los balances de materia y energía se realiza determinando, en primer lugar, el perfil de temperatura en la partícula, que resulta idéntico al obtenido para reacciones en catalizadores porosos (81-83), posteriormente, se relaciona el perfil de temperatura con la constante cinética de velocidad, y ésta se introduce en el balance de materia, que se resuelve con las condiciones límite correspondientes, usando técnicas de linearización e iteración (71, 84, 85).

En sistemas isotermos, la resolución analítica del balance de materia es posible solamente cuando el factor de forma de los gránulos es igual a la unidad -placas planas-, siendo las soluciones similares a las obtenidas en el modelo anterior para el caso isoterma, pero conteniendo los parámetros característicos de este último.



Evans (86) ha desarrollado un programa de cálculo para la solución numérica del balance de materia, suponiendo gránulos no planos y reacción de primer orden respecto al reaccionante gaseoso. Si la reacción no es de primer orden, la solución numérica es mas complicada y se realiza por aproximaciones iterativas (71).

Cuando se aplica el modelo de gránulos a sistemas isotermos en los que el reaccionante sólido puede considerarse no poroso, a los gránulos que constituyen las partículas se les puede dar un factor de forma igual a la unidad -placas planas- y las ecuaciones que se obtienen, cuando una de las etapas es la controlante, son idénticas a las ecuaciones (24), (26) y (28), según que controle la difusión en la película gaseosa que rodea al sólido, la difusión en el interior de la capa de cenizas o la etapa de reacción química, respectivamente.

El estudio no isoterma resulta de una gran complejidad y en todos los casos se necesitan simplificaciones importantes; no obstante, Calvelo y Smith (87) obtienen una solución numérica para la reacción cuando los factores de forma de la partícula y de los gránulos que la forman son iguales a tres.

El modelo en estudio ha sido aplicado, para determinar su precisión, a resultados experimentales obtenidos por diversos autores, en la mayoría de los casos, con anterioridad a la postulación del mismo. El sistema al que se ha aplicado con mayor asiduidad es al de reducción de óxido de hierro (88-93), aunque también se ha utilizado para interpretar datos experimentales obtenidos en otros sistemas de reacción, como por ejemplo la oxidación de níquel (94).

Los resultados obtenidos hacen pensar que el modelo posee una gran versatilidad, si bien con geometrías -de partícula y gránulo- complejas la utilización del mismo presenta graves inconvenientes en la determinación de los diferentes parámetros, mientras que para geometrías sencillas, la similitud con los modelos de Wen es manifiesta.

#### 1.1.3.- OTROS MODELOS

En este apartado se hace referencia a aquellos modelos que, por diversas causas -su reciente publicación, entre otras-, no han sido aplicados a más de dos o tres sistemas de reacción.

Dentro de estos modelos cabe destacar el de "núcleo disgregado", desarrollado por Park y Levenspiel (94, 95) para el estudio de reacciones de gases con sólidos no porosos. Este modelo se basa en suponer que el sólido, bajo la acción del reaccionante gaseoso, se transforma progresivamente, fisurándose y formando gránulos por entre los cuales el gas penetra fácilmente en la partícula -primera etapa-, reaccionando posteriormente, de forma que sigue el modelo de Núcleo Decreciente en los gránulos -segunda etapa-.

El tiempo necesario para la conversión total ( $\tau$ ) es la suma de los tiempos necesarios para la disgregación del sólido ( $\tau_c$ ) y la reacción en los gránulos ( $\tau_g$ ).

El parámetro característico del modelo ( $\omega$ ) es la relación entre el tiempo necesario para la disgregación total y el tiempo necesario para la conversión total en la partícula.

El modelo supone que la reacción puede transcurrir por dos caminos diferentes, según que la etapa controlante sea la disgregación o la reacción química; pudiendo estar controlada, la reacción en los gránulos, por la etapa de difusión en la corteza que rodea a los mismos o por la reacción en ellos, en cualquiera de los dos casos.

La determinación de qué camino sigue la reacción y qué etapa controla en los gránulos suele resultar difícil, no obstante, en determinados casos pueden realizarse simplificaciones. Así, cuando la disgregación de las partículas o la etapa química de reacción en los gránulos son etapas lentas, la expresión a la que se llega, para relacionar la conversión en la partícula con el tiempo necesario para realizarla, es idéntica a la obtenida para el modelo de núcleo decreciente cuando controla la reacción química (28). Cuando la reacción en los gránulos está controlada por la difusión en la capa de cenizas que rodea a los mismos, la expresión a que se llega es idéntica, así mismo, a la obtenida según el modelo de Núcleo Decreciente cuando controla la difusión en las cenizas.

Este modelo es aplicable a reacciones que transcurren con formación de compuestos intermedios.

Cunningham y colaboradores han desarrollado un modelo (96-101) que tiene en cuenta la variación de superficie del sólido a lo largo de la reacción, así como del coeficiente de difusión efectivo, introduciendo el "módulo de Thiele modificado". Este módulo se determina para el principio de la reacción, igual que en las reacciones catalíticas, para posteriormente introducir un factor de corrección que varía a lo largo de la reacción.

El modelo ha sido aplicado a la tostación de óxido de zinc (100) y a la reducción con hidrógeno de compuestos de cromo-zinc (102), con resultados satisfactorios.

Roach y Prosser (103) proponen un modelo con el fin de determinar la conversión y la velocidad de reacción, basándose en las medidas del tamaño de partícula, radio de poro, porosidad, tortuosidad porcentaje de reactivo en el sólido etc., sin necesidad de datos cinéticos. Parecen ser de utilidad para diseños preliminares.

Fan y colaboradores (104-106) han desarrollado un modelo en el que se tiene en cuenta la variación del coeficiente de difusión efectivo y del volumen de huecos con la concentración de sólido reaccionante. El modelo se ajusta de forma satisfactoria a los resultados experimentales obtenidos para la reducción de magnetita con monóxido de carbono.

Recientemente, Ishida y colaboradores (107,108) han estudiado la variación de la presión parcial del reaccionante gaseoso en el interior del sólido y su influencia en la velocidad de reacción.

Se aplicó a la carbonatación de óxido de calcio, introduciendo gas inerte en la corriente gaseosa y comprobando la influencia del mismo en la presión parcial del reaccionante gaseoso en el interior de la partícula, y por tanto, la influencia en la velocidad de reacción global.

Bohnsted (109) describe un modelo general de reacción, que puede ser aplicado tanto en el caso de porosidad de partícula cambiante, como en el que ésta se mantenga constante; no es preciso asumir con anterioridad el orden de reacción del gas y del sólido, así como tampoco es necesario, asumir qué etapa es la controlante del proceso.

Por otra parte, cabe señalar aquellos autores que desarrollan modelos para sistemas de reacción concretos (110,111). Tal es el caso de estudios realizados con el fin de eliminar  $\text{SO}_2$  mediante óxido de magnesio coprecipitado.

Existen, finalmente, modelos basados en considerar que el gas circula en los poros según el modelo de flujo pistón (112), teniendo en cuenta los cambios de geometría en el poro. Han sido aplicados a la adsorción de  $\text{SO}_2$  por  $\text{CaO}$  con resultados positivos.

De lo expuesto pueden deducirse unas conclusiones generales, como son:

- Cuando la geometría del sólido es sencilla y/o el régimen no puede considerarse isoterma es conveniente ensayar, en primer lugar, los modelos de Wen, por su mayor sencillez.
- Cuando la geometría de sólido no es sencilla, y puede considerarse régimen isoterma, el modelo de "gránulos" suele representar con precisión el proceso.
- Cuando se dan las tres circunstancias siguientes, el sólido es no poroso, la reacción transcurre a través de la formación de compuestos intermedios y puede considerarse régimen isoterma, el modelo de "núcleo disgregado" es, en principio, el más adecuado.

#### 1.2.- RECUPERACION DE CLORO DE CORRIENTES RESIDUALES GASEOSAS

El cloro es una sustancia que a concentraciones bajas -aproximadamente 3 ppm- ya produce efectos desfavorables en el organismo, tales como irritación de los ojos, nariz y mucosas. Cuando las concentraciones en el aire aumentan, estos efectos llegan a ser fatales para la vida, tanto animal como vegetal.

En las plantas de producción de cloro, las celdas electro-líticas, los equipos de refrigeración del cloro formado y los sistemas de secado operan a una presión ligeramente inferior a la atmosférica, con el fin de evitar escapes, sin que por ello el riesgo se elimine de forma absoluta.

Una fuente importante de emisión de cloro es la operación de licuefacción del mismo, en la cual pueden llegar a expulsarse gases con un contenido en cloro de hasta el 50% en volumen. Otras fuentes de emisión, aunque con menor entidad, pero sin dejar de tener importancia, son las operaciones de limpieza de los distintos envases en los que se transporta cloro.

Además de las plantas de producción, son fuentes de emisión de cloro aquellas operaciones en las que se consume como reactivo, tales como cloraciones de compuestos orgánicos, blanqueo de pastas celulósicas, etc.

Se han desarrollado diversos métodos con el fin de eliminar el contenido de cloro de gases residuales. En la mayoría de los casos la retención de cloro se efectúa por un sistema de contacto del gas residual con un líquido, bien sea agua pura, disoluciones acuosas o compuestos orgánicos. En otros casos, la retención se realiza por adsorción en gel de sílice. En cualquiera de los sistemas, los gases más o menos agotados se expulsan por una chimenea.

El contacto con la fase líquida citada suele llevarse a cabo en columnas de lluvia (goteo, pulverización). Cuando el líquido que retiene el cloro es agua (113, 114), suele utilizarse seguidamente algún otro método de retención más efectivo, para posteriormente enviar los gases a la chimenea.

La concentración de cloro para la que se obtiene un rendimiento óptimo en la columna es de alrededor de un 15% en volumen, siendo la concentración en los gases que abandonan la misma de 5.000 a 10.000 ppm. El relleno de la columna suele ser cerámico.

El cloro absorbido en el agua puede recuperarse mediante calefacción, o bien tratar el agua con algún agente reductor, para formar ión cloruro, de poder contaminante despreciable.

Cuando se emplean disoluciones alcalinas en la retención de cloro, los gases que abandonan el sistema de retención suelen presentar concentraciones muy bajas -a veces por debajo de 1 p.p.m.- Los productos de reacción son hipocloritos, cloruro sódico y agua; productos



de difícil utilización posterior, aunque a veces el hipoclorito formado se emplea en procesos de blanqueo de pulpas y papel. Dado el poder contaminante de los hipocloritos en el agua, deben ser eliminados, para lo que existiendo caminos, uno de reducción a cloruros y otro de recuperación del cloro, concentrado y con posibilidad de ser utilizado posteriormente.

Kinosse (115) ha desarrollado un proceso para la eliminación de hipocloritos por descomposición catalítica, siendo los productos finales cloruros y oxígeno. El catalizador -sales de cobalto- se introduce en la corriente del líquido que sale de la columna de absorción, pasando la mezcla, posteriormente, a un tanque de descomposición de hipoclorito: el objeto de este tanque es conseguir el tiempo de contacto necesario para la descomposición -que suele ser de unas seis horas-. El oxígeno formado se almacena en un tanque, el exceso de hidróxido se recupera en un separador y el cobalto se recoge como precipitado de óxido de cobalto, recibiendo un tratamiento posterior para su reutilización.

Uno de los métodos que implican la recuperación posterior del cloro, es el desarrollado por Howard y Port (116). Consta, en esencia, de una columna de absorción de cloro en una suspensión de hidróxido cálcico, formándose hipoclorito y cloruro cálcico solubles. La disolución de cloruros e hipocloritos se separa del sólido y se introduce en un reactor agitado, donde se mezcla con una corriente de ácido sulfúrico para producir cloro gas y sulfato cálcico. El cloro se recoge para su posterior utilización y el sulfato cálcico se separa por sedimentación de la corriente líquida.

Otro de los absorbentes empleados es tetracloruro de carbono, dado que su capacidad de absorción de cloro es de diez a doce veces superior a la del agua, recuperándose el cloro absorbido con gran facilidad (117). Sin embargo, las pérdidas de tetracloruro son superiores a 15 Kg por tonelada de cloro recuperado (118).

Se han desarrollado también, procesos que implican la absorción en ácidos; sirva como ejemplo la retención del cloro en ácido clorosulfónico (119) a bajas temperaturas, métodos que tiene como ventaja la facilidad de desorción posterior.

Los estudios cinéticos realizados en la presente Memoria, pretenden ser la base de un nuevo método de retención de cloro por reacción con cloruro cuproso, recuperándose éste de forma continua por descomposición térmica del cloruro cúprico formado. El cloro obtenido en la descomposición térmica podría ser fácilmente reutilizado.

Como puede verse a lo largo de la Memoria, el rendimiento del proceso puede incrementarse decisivamente utilizando partículas de cloruro cuproso impregnado en alúmina, en lugar de partículas puras, dado el gran desarrollo superficial que presenta el reactivo cuando está impregnado.

### 1.3.- REACCION DE CLORURO CUPROSO CON CLORO

La bibliografía existente sobre la reacción del cloro con cloruro cuproso no es numerosa, y, en ningún caso, las condiciones de experimentación son cercanas a las que se describen en la presente Memoria.

Los estudios cinéticos realizados acerca de esta reacción (120-123), se han desarrollado siempre con cantidades de cloruro cuproso no superiores a un gramo.

El intervalo de temperaturas en que se realizaron los experimentos fue de 76 a 130 °C.

Los métodos de análisis utilizados se pueden dividir en tres grupos: ponderales, magnetoquímicos y manométricos.

Los primeros se basan en medir las variaciones de peso a lo largo de la reacción, para calcular, posteriormente, la conversión obtenida.

Los magnetoquímicos tienen su base en la variación de la susceptibilidad magnética con la conversión, dado que el cloruro cuproso es paramagnético y el cúprico diamagnético.

Los métodos manométricos se basan en la medida de la variación de la presión de cloro a lo largo de la reacción.

Con el fin de mantener las condiciones isoterma, el reactante sólido -con un diámetro medio de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$ - se soportaba sobre una placa de material de alta conductividad térmica.

La interpretación de los resultados se realiza en unos casos según la ley parabólica de Wagner y en otros mediante un ajuste empírico.

Los resultados obtenidos por los diferentes autores, utilizando diferentes métodos de análisis, son relativamente coincidentes.

#### 1.4.- OBJETO DEL TRABAJO

El objeto del presente trabajo ha sido, en primer lugar, estudiar la reacción de cloro con cloruro cuproso -tanto puro como impregnado en alúmina- para posteriormente aplicar el modelo o modelos de reacción gas-sólido no catalíticas que describan al sistema de forma satisfactoria.

Finalmente, se estudió la descomposición térmica del cloruro cúprico impregnado en alúmina. Dado que el estudio presenta una unidad propia, tanto en las bases teóricas como los resultados experimentales y su interpretación, se expone en el apartado 6 de la presente Memoria.

58

## 2.- EQUIPO EXPERIMENTAL

## 2.- EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo experimental utilizado consta de dos instalaciones diferentes, una de ellas para la reacción de cloro con cloruro cuproso -puro e impregnado en alúmina- y otra empleada en la descomposición térmica de cloruro cúprico impregnado.

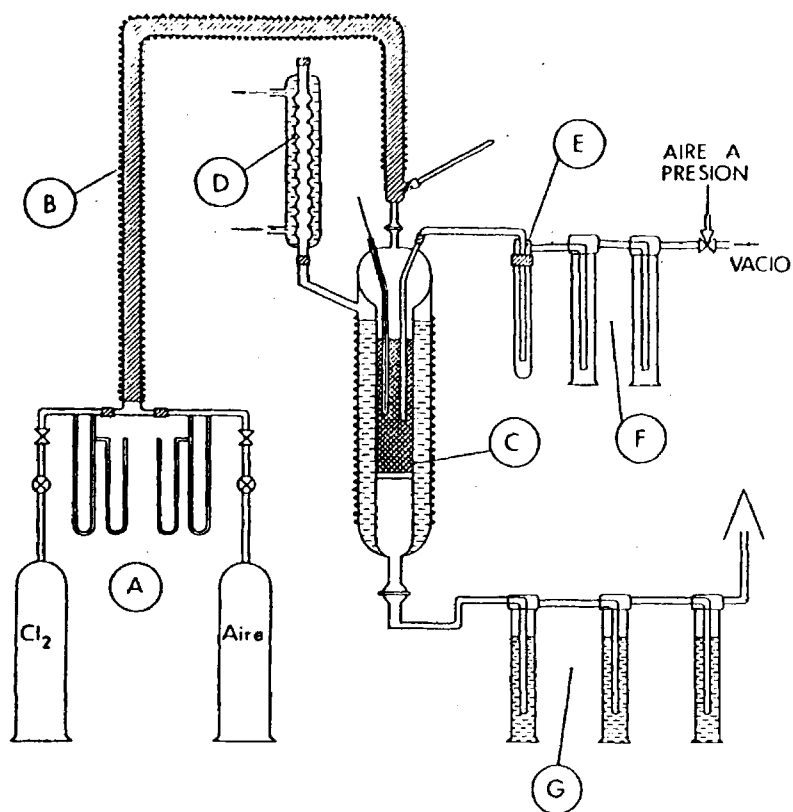
### 2.1.- INSTALACION PARA LA REACCION DE CLORACION DE CLORURO CUPROSO

La instalación utilizada para hacer reaccionar el cloro con cloruro cuproso se esquematiza en la fig. 2; en dicha instalación destacan las partes fundamentales que se describen a continuación.

#### 2.1.1.- SISTEMAS DE ALIMENTACION

El cloro se alimenta de una bala, pasando por un sistema de válvulas de aguja para regular su caudal y un sistema de orificios medidores para medir el mismo (A).

Se han dispuesto dos válvulas; mediante la primera se consigue obtener un caudal aproximado al que se desea en cada experimento; la segunda, micrométrica, permite regular, con gran precisión, el caudal aludido.



- A - Sistemas de alimentación
- B - Precalentador
- C - Reactor
- D - Sistema de condensación
- E - Sistema de toma de muestras
- F - Trampas para retención de polvos
- G - Sistema de lavado de gases

FIG. 2.- ESQUEMA DE LA INSTALACION PARA LA REACCION DE CLORO CON CLORURO CUPROSO.



El orificio medidor, previamente calibrado, va unido a dos tubos en U. Uno de ellos contiene agua, y la diferencia de alturas permite conocer el caudal que atraviesa el orificio. El otro tubo contiene mercurio, con un extremo abierto, permitiendo, la diferencia de alturas entre las columnas de mercurio, conocer la pérdida de carga en el sistema.

El aire se alimenta, bien de la conducción general de aire a presión para el servicio del Departamento, bien de una bala de aire sintético, dependiendo del experimento. Su caudal se regula y mide de forma similar a lo descrito para el cloro.

#### 2.1.2.- PRECALENTADOR

Para conseguir elevar la temperatura de los gases hasta la prevista para cada experimento, se dispone un precalentador (B), consistente en un tubo de vidrio pyrex de 150 cm de longitud y 30 mm de diámetro interno, relleno de anillos Raschig de vidrio, para aumentar la superficie de contacto y, a su vez, mejorar la mezcla de gases.

Como sistema de calefacción se emplea una manta eléctrica arrollada al tubo. La potencia de calefacción se regula mediante un potenciómetro y la temperatura se mide mediante un termómetro de contacto, introducido en el seno de la corriente gaseosa y situado al final del precalentador.

### 2.1.3.- REACTOR DE LECHO FIJO

El reactor (fig. 3) esta formado por un cilindro de vidrio pyrex, de 300 mm de longitud y 25 mm de diámetro interno.

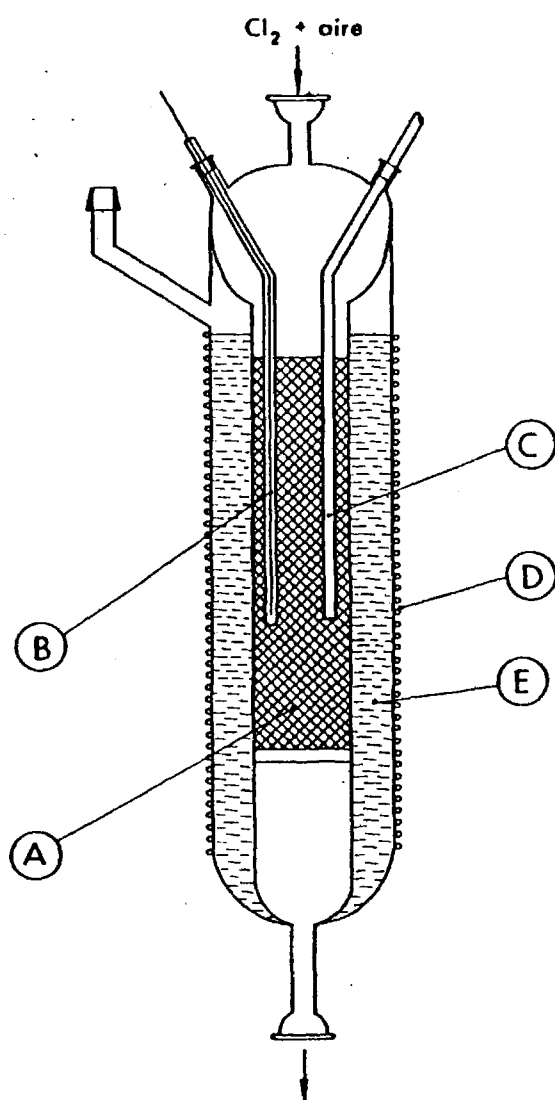
A 50 mm de su parte inferior lleva una placa fija de vidrio, porosa -n° 00-, cuya misión consiste en sostener el reactivo sólido.

En su parte superior se han dispuesto tres bocas esmeriladas, que permiten la introducción de reactante gaseoso, sonda termométrica y toma de muestras, respectivamente. Concéntrico con este cilindro, y unido a él, se encuentra otro de 50 mm de diámetro.

En el espacio existente entre los dos tubos concéntricos se introduce un líquido o mezcla de líquidos, cuyo punto de ebullición coincide con la temperatura requerida en cada experimento.

El depósito que contiene el líquido lleva en su parte superior dos bocas esmeriladas, una que sirve de unión a un refrigerante de reflujo -cuyo objeto es evitar pérdidas en el líquido calefactor- y la otra, que durante el transcurso de la reacción se mantiene cerrada mediante un tapón esmerilado de vidrio, sirve para introducir el líquido calefactor y para retirar el mismo entre los diversos experimentos.

En el fondo del depósito se introducen trozos de vidrio con objeto de obtener una ebullición regular y evitar proyecciones de líquido a través del refrigerante.



- A - Lecho de reaccionante sólido
- B - Termopar y carcasa
- C - Conducción para la toma de muestras
- D - Resistencia eléctrica
- E - Líquido calefactor

FIG. 3.- ESQUEMA DEL REACTOR.

La calefacción del sistema se realiza mediante un hilo de resistencia Kanthal arrollado a la pared exterior, sin aislante en la zona ocupada por el lecho de reaccionante sólido, con el fin de observar los cambios de coloración experimentados por dicho reactante durante el transcurso de la reacción.

Los gases que salen del reactor pasan por un sistema de frascos lavadores que contienen una solución de hidróxido sódico. De esta forma se agota, prácticamente, todo el cloro en los gases de salida del reactor, que posteriormente pasan a una campana de extracción.

#### 2.1.4.- SISTEMA DE TOMA DE MUESTRAS

La toma de muestras sólidas se realiza a través de un sistema (fig. 2-E) que consta de un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro interno, introducido 200 mm en el reactor, por la boca esmerilada que el mismo posee para tal fin. El tubo va unido a una trampa para sólidos, que consiste en un matraz en el que se recoge -por gravedad- el sólido arrastrado desde el lecho, separándose de esta forma de los gases que lo acompañan.

El sistema anterior va unido, mediante una llave de tres pasos a un sistema de vacío y a una conducción de aire a presión.

Entre la trampa para sólidos y la llave de tres pasos se encuentran tres frascos lavadores, para evitar el paso de polvo a la lla-

ve, y los problemas de atasco en la misma que llevaría consigo.

La toma de muestras se realiza según se describe a continuación:

- a) Mediante la llave de tres pasos se comunica, durante un instante, el sistema de toma de muestras con la instalación de producción de vacío. De esta forma, el sólido arrastrado por la succión de los gases se deposita en la trampa.
- b) Las partículas que pudieran quedar en el tubo, entre la trampa y el lecho, se introducen de nuevo en éste comunicando el sistema de toma de muestras con la conducción de aire a presión, mediante la llave de tres pasos.

#### 2.1.5.- SISTEMAS DE CALEFACCION Y MEDIDA DE TEMPERATURAS

La calefacción del precalentador está proporcionada, como ya se indicó en 2.2.1, por una manta eléctrica (fig. 2-B). Esta consta de una cinta de amianto de, aproximadamente, 8 m de longitud, en la que lleva cosido un hilo de resistencia Kanthal de las siguientes características:

Longitud. . . . .	15 m
Sección. . . . .	0,8 mm <sup>2</sup>
Resistencia unitaria. . . . .	2,765 $\Omega$ /m

Con el fin de evitar pérdidas de calor, sobre la citada manta calefactora, se colocan dos capas de cinta de amianto.

Como se indicó anteriormente, la potencia suministrada se regula mediante un reostato y la temperatura de los gases a la salida del precalentador se mide por un termómetro de contacto, con escala de 0 a 100 °C y un error de  $\pm 1$  °C.

La calefacción del lecho de reacción se realiza, como quedó indicado en 2.1.3, mediante un líquido -o mezcla de líquidos- introducido en el espacio entre los dos cilindros concéntricos y mantenido en ebullición. La calefacción del líquido se realiza por una resistencia de hilo Kanthal, arrollada en la pared exterior del cilindro de mayor tamaño, de 7 m de longitud y las mismas características más arriba comentadas.

La potencia de calefacción se controla mediante un regulador de voltaje con escala de 0 a 220 V, con amperímetro incorporado.

Para medir la temperatura en el interior del lecho se utiliza un termopar del crómel-alúmel de 1 mm de diámetro que, protegido por una vaina de vidrio de 2 mm de diámetro interno, se introduce hasta el centro del lecho por la boca esmerilada situada para tal fin en la parte superior del reactor. La temperatura en la soldadura fría del termopar se mide con un termómetro de contacto.

## 2.2.- INSTALACION PARA EL ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DE CLORURO CUPRICO

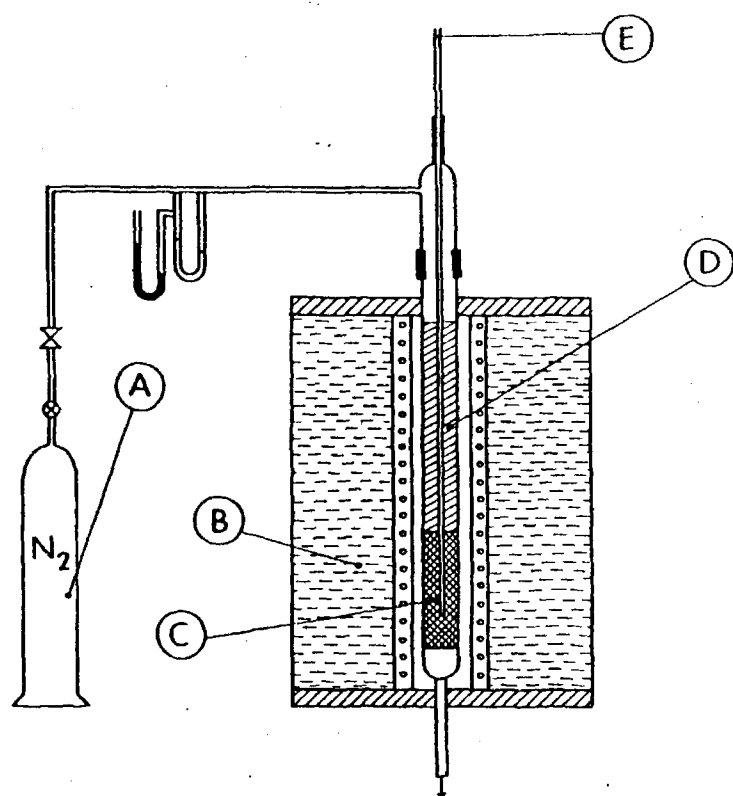
La instalación utilizada para realizar la descomposición térmica de cloruro cúprico -para obtener cloruro cuproso y cloro- se esquematiza en la figura 4. Consta, a grandes rasgos, de las partes que se describen en los siguientes apartados.

### 2.2.1.- SISTEMA DE ALIMENTACION

El gas alimentado es nitrógeno y el sistema de alimentación del mismo es análogo al descrito para el cloro en el apartado 2.1.1.

### 2.2.2.- REACTOR DE LECHO FIJO

Desde el sistema de alimentación, el gas pasa a un reactor de lecho fijo, constituido por un tubo de vidrio de 20 mm de diámetro interno y 550 mm de longitud. A 100 mm de la base de dicho tubo va colocada una placa de vidrio poroso -n°00- sobre la que se deposita el sólido. Sobre éste, que alcanza unos 100 mm de altura por encima de la placa porosa, se colocan anillos Raschig de vidrio hasta rellenar todo el reactor, con el fin de obtener una mayor superficie de calefacción de los gases.



- A - Depósito y sistema de alimentación de nitrógeno
- B - Horno
- C - Reaccionante sólido
- D - Relleno de anillos Raschig
- E - Carcasa para introducción de termopares

FIG. 4.- ESQUEMA DE LA INSTALACION PARA LA DESCOMPOSICION TERMICA DE CLORURO CUPRICO.



En la pared superior del reactor, se han dispuesto dos bocas, una para entrada del nitrógeno, y otra, que permite introducir una sonda termométrica.

#### 2.2.3.- SISTEMAS DE CALEFACCION, CONTROL Y MEDIDA DE TEMPERATURA

La calefacción se realiza mediante un horno eléctrico (fig. 5), cuyo cuerpo consta de un soporte de acero refractario al cual van soldadas dos carcassas cilíndricas concéntricas. Entre ambas va alojado el material que constituye el aislante térmico -termite y polvo de amianto-.

La altura del horno es de 650 mm, el diámetro de las carcassas externa e interna es de 270 y 120 mm, respectivamente. La base y la tapa del horno son de acero refractario y disponen de una junta de calorit, de idénticas dimensiones y 10 mm de espesor, como aislante.

Ambas planchas llevan un orificio central para la introducción del reactor.

En la carcasa interna van introducidos tres ladrillos refractarios cilíndricos de 200 mm de altura, 100 mm de diámetro y 20 mm de espesor, provisto de 20 canales longitudinales donde se sitúa la resistencia eléctrica. Esta resistencia es de hilo Kanthal de 170 mm

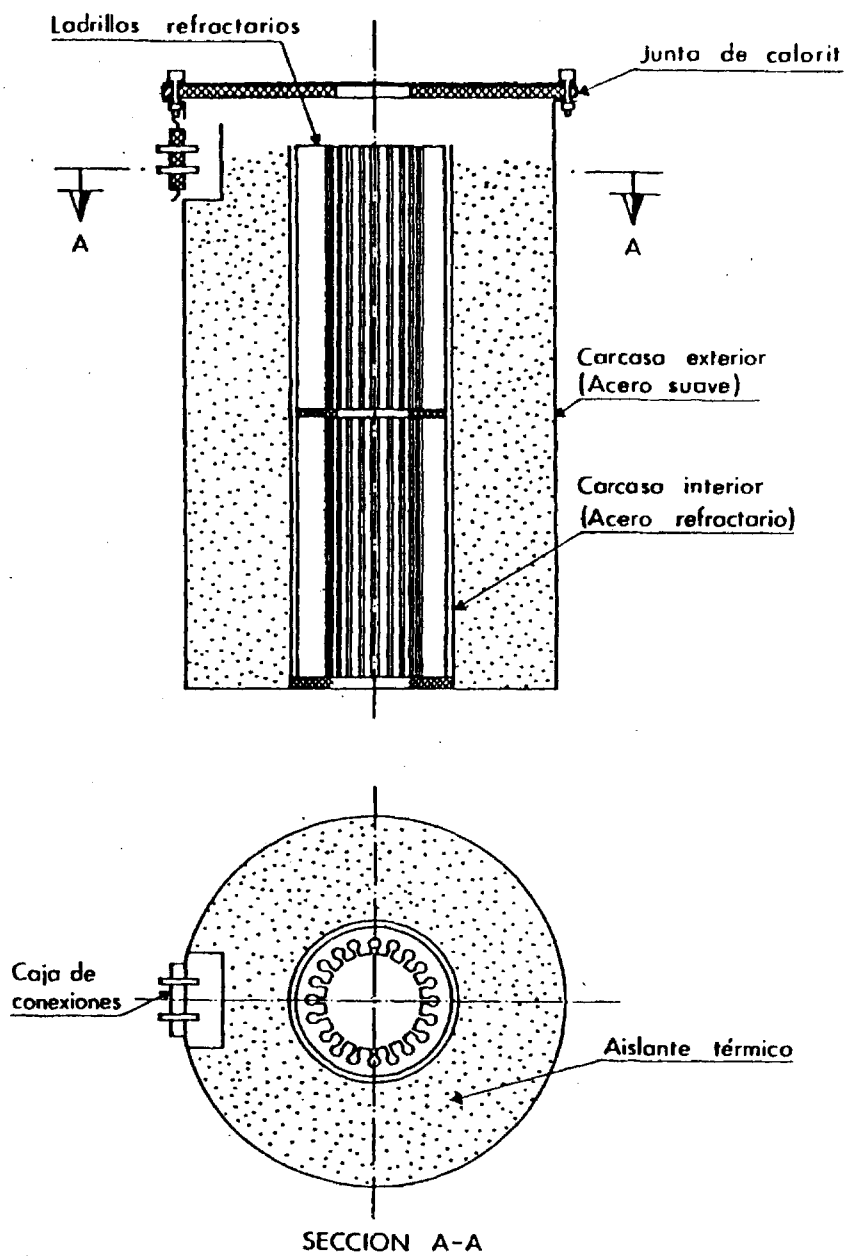


FIG. 5.- HORNO DE CALEFACCION DEL REACTOR.

de longitud en cada ladrillo y características idénticas a las descritas en 2.1.5.

Las resistencias están unidas a un reostato que permite la regulación manual de la potencia eléctrica suministrada.

El termopar introducido en el reactor, hasta la mitad aproximadamente del lecho de reaccionante sólido, va conectado a un indicador-controlador de la temperatura cuyo funcionamiento se describe a continuación:

- Se sitúa el punto consigna del controlador a la temperatura máxima deseada para el experimento.
- Se pone en marcha el sistema de calefacción.
- Cuando el termopar alcanza la temperatura señalada en el punto consigna, se acciona automáticamente un dispositivo todo-nada que corta la calefacción en el reactor, operando de forma contraria cuando la situación es de descenso de la temperatura del lecho por debajo del punto consigna.

En consecuencia, esto permite obtener una temperatura constante para cada experimento.

6-1

### 3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente apartado tiene como objeto describir los métodos de análisis utilizados para la caracterización de las muestras de reacción, las propiedades de los productos manipulados para la realización de los distintos experimentos y la descripción de la forma de llevar a cabo los mismos.

#### 3.1.- METODO DE ANALISIS

Se ha abordado el estudio de un método analítico para la determinación de las cantidades de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu(I)}$  y  $\text{Cu(II)}$  en mezclas de cloruros cuproso y cúprico.

El método analítico (124,125) propiamente dicho, será idéntico tanto para muestras en las que las sales de cobre estén soportadas, como para mezclas de los citados productos puros. Sin embargo, los tratamientos previos -disolución de las muestras- varían considerablemente.

##### 3.1.1.- METODOS DE ANALISIS DE LOS CLORUROS DE COBRE NO SOPORTADOS

Como ya se ha indicado, las muestras contienen cobre (I y II) e ión cloruro, como componentes principales y mayoritarios.

Los análisis se pueden enfocar a la determinación de las cantidades de cobre -independientemente de su estado de oxidación- y cloruro, para posteriormente, mediante un sencillo sistema de ecuaciones, determinar las cantidades de cloruro cuproso y cúprico existentes en la muestra, o bien, se puede determinar la cantidad de cobre (II) en una muestra previamente tarada, con lo cual se conocería, de forma prácticamente inmediata, las cantidades de cloruros cuproso y cúprico existentes.

#### 3.1.1.1.- Determinación de cobre total

Para determinar la cantidad total de cobre existente en una muestra se procede de la siguiente manera:

Una cantidad, tarada, de muestra a analizar -0,25 g., aproximadamente- se disuelve en  $\text{HNO}_3$  diluido, oxidando el  $\text{Cu(I)}$  a  $\text{Cu(II)}$  y pasando todo el  $\text{Cu(II)}$  a la solución ácida. Dado que la valoración ha de realizarse en medio débilmente ácido, se neutraliza con hidróxido sódico y se adiciona, posteriormente, ácido acético -3  $\text{cm}^3$  aproximadamente-. Seguidamente se realiza la determinación de la cantidad de  $\text{Cu(II)}$ , siguiendo el método del tiosulfato (125).

El método consiste en añadir IK en exceso -2 gr disueltos en 10  $\text{cm}^3$  de agua-. El  $\text{I}_2$  formado se valora con una disolución 0,5 N de  $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Na}_2$ , utilizando almidón como indicador. El número de moles de  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$  gastados en la valoración son equivalentes a los de cobre existentes en la muestra.

### 3.1.1.2.- Determinación de cloruro

Una cantidad pesada de la muestra a analizar se disuelve en hidróxido amónico, se acidula -utilizando  $\text{HNO}_3$  diluido- hasta un pH aproximadamente igual a 1, y se determina la cantidad de cloruros por el método Volhard (125).

Dicho método consiste en precipitar el cloruro con un exceso de una disolución valorada de  $\text{AgNO}_3$ . El precipitado de  $\text{AgCl}$  se aísla por adición de nitrobenceno, que recubre el precipitado y evita la adsorción de iones. El exceso de ión  $\text{Ag}^+$  se determina valorando con  $\text{KSCN}$ , utilizando  $\text{Fe}^{3+}$  como indicador. La diferencia entre el número de moles de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{SCN}^-$  gastados es igual al número de moles de  $\text{Cl}^-$  en la muestra.

### 3.1.1.3.- Determinación de $\text{Cu(II)}$

Cuando el análisis se enfoca a la determinación de la cantidad de  $\text{Cu(II)}$  existente en la muestra, debe suponerse que todo el cobre (II) esta en forma de cloruros, lo que hace del método una buena forma de corroborar los resultados obtenidos en otros análisis, pero nunca se podrán tomar los resultados proporcionados por éste como definitivos.

El procedimiento a seguir en la determinación de  $\text{Cu(II)}$  es el siguiente:

Se disuelve la muestra en HCl (1M) -de esta forma el Cu (I) se mantiene estable-. Se adiciona KI -2 g disueltos en agua-, así, el Cu (I) precipita como ICu, igualmente ocurre con el Cu (II), pero con desprendimiento de  $I_2$  en cantidades proporcionales al Cu(II) existente en la muestra. El  $I_2$  formado se valora por el método del tiosulfato anteriormente descrito.

Conocida la cantidad de Cu(II), suponiendo que todo él está en forma de cloruro, por diferencia entre el peso total de muestra y el de  $CuCl_2$ , se obtiene el peso de CuCl.

La realización del análisis de la forma anteriormente descrita, supone llevarlo a cabo en medio fuertemente ácido, sin embargo, se aconseja (125) realizarlo en medio débilmente ácido. Por otra parte, existe la posibilidad de oxidación lenta del cobre (I) en la disolución. Ambas circunstancias pueden apuntarse como fuentes posibles de error.

Las desventajas que, a priori, parece tener este método se han valorado analizando muestras preparadas con cantidades conocidas de cloruros cuproso y cúprico. Los resultados de los análisis de los mismos, empleando cada uno de los métodos descritos, se expresan en la tabla 1. Como puede observarse en la misma, no hay diferencias apreciables entre los dos métodos; no obstante, se aplicará el método de análisis basado en la determinación de cloruros y cobre total -dado que las posibilidades de error son, a priori, menores- utilizando el método descrito en este apartado para corroborar los resultados obtenidos en el primero.



TABLA 1.- Análisis de muestras, con cantidades de  $\text{CuCl}$  y  $\text{CuCl}_2$  conocidas, empleando los dos métodos de análisis descritos.\*

N° de moles de $\text{CuCl}$ x $10^3$			N° de moles de $\text{CuCl}_2$ x $10^3$		
Reales	Calculados según 3111 y 3112	Calculados según 3113	Reales	Calculados según 3111 y 3112	Calculados según 3113
2,35	2,35	2,35	0,13	0,13	0,13
2,19	2,19	2,20	2,24	2,24	2,23
2,03	2,03	2,04	0,36	0,36	0,25
1,89	1,90	1,89	0,46	0,45	0,46
1,74	1,74	1,74	0,57	0,57	0,57

\* Las cantidades expresadas están referidas a 0,25 g de muestra.

### 3.1.2.- METODOS DE ANALISIS DE CLORUROS DE COBRE SOPORTADOS EN ALUMINA

Los métodos de determinación de cloruro y cobre son similares a los descritos para partículas de cloruros puros. Se ha eliminado el descrito en 3.2.2.3, ya que el  $\text{I}_2$  producido queda adsorbido en

la alúmina y la posibilidad de detectar el punto de equivalencia, en la valoración con tiosulfato, es lejana.

La dificultad de análisis estriba en la forma de disolver las muestras; además, a diferencia de lo descrito anteriormente, no se pueden preparar muestras impregnadas con cantidades conocidas de cloruros.

Se han utilizado diversas formas de disolución de cloruros de cobre impregnados en alúmina, los disolventes más comunmente empleados son el hidróxido amónico -por formación del complejo tetraamincúprico- y el ácido nítrico -por formación de nitratos-. Estos métodos no modifican apreciablemente la estructura de la alúmina (126).

Con objeto de estudiar la influencia de la alúmina en los análisis, éstos se realizaron en presencia de alúmina y, también, eliminándola por filtración.

Se pensó además, en utilizar algún tipo de disolvente que lo fuera asimismo de la alúmina y comparar los resultados con los de los métodos anteriores.

Se encontró que el hidróxido sódico (15 N aproximadamente), a ebullición, disuelve la alúmina.

En la tabla 2 se muestran las distintas condiciones ensayadas para la disolución de las muestras, así como los resultados obte--

TABLA 2.- Elección del disolvente apropiado.

DISOLVENTE	(OH) NH <sub>4</sub> (1N)			(OH) Na (15N)	HNO <sub>3</sub> (0,1N)	
Condiciones de disolución	Temperatura ambiente.	Temp. ambiente, filtrado.	Calentado a ebullición.	Calentado a ebullición.	Temperatura ambiente.	Temp. ambiente, filtrado.
Cloruros mmoles gr de muestra	1,80	1,80	1,76	1,82	1,80	1,72
	1,78	1,74	1,80	1,80	1,76	1,74
	1,80	1,76	1,78	1,76	1,74	1,80
	1,80	1,80	1,78	1,80	1,80	1,76
	1,82	1,72	1,84	1,80	1,72	1,80
	1,74	1,80	1,78	1,76	1,78	1,72
MEDIA	1,79	1,77	1,79	1,79	1,77	1,76
Cobre mmoles gr de muestra	0,80			0,90	0,95	0,90
	0,83			0,92	1,19	0,88
	0,76			0,99	0,88	0,86
	0,62			0,99	0,98	0,90
	0,63			0,99	0,90	0,86
	0,63			0,99	0,80	0,90
MEDIA	0,71			0,99	0,90	0,89

nidos por análisis de dichas disoluciones.

Con objeto de elegir bajo un criterio riguroso el método o métodos de disolución de muestras, se le ha dado un tratamiento estadístico a los resultados mostrados en la tabla 2. Este tratamiento ha sido el análisis de la varianza, que permite conocer qué tratamientos son iguales y cuales diferentes, para poder elegir posteriormente, de entre los que son iguales -si los hay- el que proporcione unos resultados menos dispersos.

#### 3.1.2.1.- Análisis de la varianza

Se parte de la hipótesis (127) de que todos los tratamientos de disolución son iguales, llegando a conocer, mediante un desarrollo estadístico, con que tanto por ciento de probabilidad la hipótesis es correcta.

El método de cálculo se describe, de forma somera, a continuación:

- i) Cálculo del término de corrección C: Se eleva al cuadrado la suma de todos los resultados experimentales, dividiendo el resultado por el número total de éstos, según la ec. (48)

$$C = \frac{(\sum x_{ij})^2}{n} \quad (48)$$

- ii) Se suma el cuadrado de todos los resultados experimentales restándoles el término de corrección:

$$S_t C = \sum (x_{ij})^2 - C \quad (49)$$

- iii) Las sumas de los resultados experimentales de cada tratamiento se elevan al cuadrado, y se suman los valores obtenidos, el resultado se divide por el número de tratamientos y se resta el término de corrección:

$$S C_{tra} = \frac{\sum_i \left( \sum_j x_{ij} \right)^2}{i} - C \quad (50)$$

- iv) Se resta de la suma total de cuadrados ( $S_t C$ ), la de cuadrados debidos a los tratamientos, de esta forma se obtiene la suma de cuadrados debidos al error analítico:

$$SC_A = S_t C - SC_{tra} \quad (51)$$

- v) Cada una de las sumas de cuadrados debe ser dividida por los grados de libertad asociados a ella, estos son:

-- Para los tratamientos: número de tratamientos menos uno.

-- Para el error: número total de resultados experimentales menos número de tratamientos.

-- Para el total: número total de resultados experimentales menos uno.

De esta forma se obtienen los cuadrados de las medias.

- vi) Dividiendo los cuadrados de las medias entre los tratamientos por el cuadrado de las medias en los tratamientos se obtiene  $F_{exp}$ .

$$\frac{S_{Ctra}}{SCA} = F_{exp} \quad (52)$$

- vii) A partir de los grados de libertad entre tratamientos y en los tratamientos, se obtienen, en tablas de doble entrada, los valores teóricos de  $F$  para los diversos niveles de probabilidad que se deseen, 99% en este caso concreto. Comparando  $F_{exp}$  con  $F_{0,01}$  se determina si la hipótesis es válida con un 99% de probabilidad

- Si  $F_{exp} < F_{0,01}$  ----> hipótesis válida
- Si  $F_{exp} > F_{0,01}$  ----> hipótesis no válida

3.1.2.2.- Análisis de la varianza aplicado a la determinación de cloruros

A partir de los resultados experimentales expuestos en la tabla 2, siguiendo los pasos descritos en el apartado anterior, se obtienen los resultados expresados en la tabla 3.

TABLA 3.- Resumen de los resultados del análisis de la varianza aplicado a la determinación de cloruros.

Causa de variación	g.l.	Cuadrado de sumas	Cuadrado de medias	F <sub>exp</sub>
Entre los tratamientos	5	17	3,4	1,7
En los tratamientos	30	60	2,0	
TOTAL	35	77		

Para 5 grados de libertad entre tratamientos y 30 en los tratamientos,  $F_{0,01}$  vale (127):

$$F_{0,01} = 3,7$$

Dado que  $F_{exp} < F_{0,01}$ , la hipótesis de partida -todos los tratamientos son iguales- es correcta.

3.1.2.3.- Análisis de la varianza aplicado a la determinación de cobre

A partir de los resultados sobre el análisis de cobre representados en la tabla 2 y siguiendo los pasos descritos en el apartado 3.1.2.1., se obtienen los resultados que se resumen en la tabla 4.

TABLA 4.- Resumen de los resultados del análisis de la varianza aplicado a la determinación de cobre.

Causa de variación	g.l.	Cuadrado de sumas	Cuadrado de medias	$F_{exp}$
Entre los tratamientos	3	31996	10.665	11,56
En los tratamientos	20	18438	922	
TOTAL	23	50436		

Para 3 grados de libertad entre los tratamientos y 20 en los tratamientos,  $F_{0,01}$  tiene un valor de (127):

$$F_{0,01} = 4,94$$

Dado que  $F_{exp} > F_{0,01}$ , la hipótesis de partida -todos los tratamientos son iguales- tiene una probabilidad inferior al 99% de



ser válida. Ya que el nivel mínimo de probabilidad aceptado es el 99%, la conclusión es que los tratamientos no son iguales. Esto induce a eliminar el tratamiento cuyos resultados se alejen más de la media.

De los valores de la tabla 2 para los distintos tratamientos se observa que, en el que se da esta circunstancia es el de disolución con hidróxido amónico. Descartando este tratamiento y repitiendo los cálculos, se obtienen los resultados que se resumen en la tabla 5.

TABLA 5.- Resumen de los resultados del análisis de la varianza aplicado a la determinación de cobre, eliminando el tratamiento de disolución con hidróxido sódico.

Causa de variación	g.l.	Cuadrados de sumas	Cuadrados de medias	F <sub>exp</sub>
Entre los tratamientos	2	933	467	1,006
En los tratamientos	15	6967	465	
TOTAL	17	7900		

Para 2 grados de libertad entre los tratamientos y 15 en los tratamientos,  $F_{0,01}$  toma el valor (127):

$$F_{0,01} = 6,36$$

Como  $F_{exp} < F_{0,01}$  la hipótesis de partida es válida. Ello implica que los tres tratamientos considerados proporcionan similares resultados.

#### 3.1.2.4.- Elección del método de disolución.

En el apartado anterior se deduce que, para la determinación de cloruros, todos los métodos de disolución utilizados conducen a resultados idénticos. Dado que la dispersión de resultados, dentro de la misma muestra, es prácticamente igual para todos -las desviaciones típicas de los resultados de cada método son similares-, el criterio de elección se basa en utilizar aquel que ofrece una menor laboriosidad, resultando ser la disolución con hidróxido amónico a temperatura ambiente.

Para la determinación de cobre, descartado el método de disolución con hidróxido amónico, en el apartado 3.1.2.3, de los restantes métodos, considerados iguales, el que menor dispersión de resultados presenta es la disolución con hidróxido sódico saturado, calentando a ebullición hasta la completa disolución de la muestra -alúmina incluída-.

### 3.2.- MATERIALES EMPLEADOS

#### 3.2.1.- MATERIALES EMPLEADOS EN LOS ESTUDIOS CINÉTICOS

Los diferentes compuestos empleados, así como la firma suministradora, calidad y pureza, se detallan en la tabla 6.

TABLA 6.- Materiales empleados en los estudios cinéticos.

COMPUESTO	FIRMA	CALIDAD	PUREZA MINIMA
Cloro	Indugas	Reactivo	99,5%
Cloruro cuproso	Probus	Reactivo de análisis	98,0%
Cloruro cúprico	"	" "	99,0%
Nitrógeno	S.E.O.	Cromatográfica	99,99%
Aire	S.E.O.	Cromatográfica	99,99%

El cloruro cuproso se suministra en forma de polvo ( $D_p < 10 \mu m$ ) por lo que para su utilización, en lecho fijo, es necesario pastillarlo, trocear y tamizar posteriormente. Con este propósito se pastilló a 260 at.

Se determinó la superficie específica, tanto del polvo como de las pastillas, por el método B.E.T. (128), resultando una superficie inferior a  $0,5 \text{ m}^2/\text{gr}$ , por lo que puede considerarse, prácticamente, material no poroso.

Por otra parte, se determinó la densidad de partícula del cloruro cuproso pastillado, con mercurio, obteniéndose un valor de  $2,75 \cdot 10^{-2} \text{ moles/cm}^3$ .

La  $\gamma$ -alúmina, empleada para su impregnación con cloruros de cobre, de la firma Girdler-Sutchemie, presenta las propiedades físicas que se detallan a continuación:

Superficie específica:	. . . . .	230 $\text{m}^2/\text{g}$
Volumen de poros:	. . . . .	$0,58 \text{ cm}^3/\text{g}$
Diámetro medio de poros:	. . . . .	100 Å
Densidad aparente:	. . . . .	$0,66 \text{ g/cm}^3$
Presión de ruptura:	. . . . .	8 $\text{Kg/cm}^2$

### 3.2.2.- MATERIALES EMPLEADOS EN LOS ANALISIS DE LAS MUESTRAS

Los reactivos empleados en la disolución y posterior valoración de las muestras, así como la firma suministradora, calidad y pureza de las mismas, se describen en la tabla 7.

TABLA 7.- Reactivos utilizados en el análisis de las muestras.

COMPUESTO	FIRMA	CALIDAD	PUREZA MINIMA (%)
Hidróxido amónico	Probus	Reactivo de análisis	aprox. 25
Acido nítrico	" "	" "	aprox. 65
Hidróxido sódico	" "	" "	99
Acido clorhídrico	" "	" "	aprox. 37
Almidón soluble	" "	Químicamen- te puro	aprox. 90
Nitrato de plata	Merck.	Para análisis	99,8
Tiocinato potásico	"	" "	99,0
Sulfato férrico amónico	"	" "	99,0
Yoduro potásico	"	" "	99,5
Tiosulfato sódico	"	" "	99,5
Nitrobenceno	Panreac	Purísimo	98

### 3.3.- DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

#### 3.3.1.- EXPERIMENTO DE REACCION DE CLORO CON CLORURO CUPROSO

Una vez fijadas las variables del experimento que se pretendía realizar: velocidad lineal de los gases, relación cloro/aire, temperatura y diámetro de partícula de sólido, se calculaban los caudales de cloro y aire -suponiendo dichos gases como ideales- en las condiciones de operación, que correspondían a los valores de las anteriormente citadas variables fijadas. Posteriormente, con la ayuda de las rectas de calibrado correspondientes a los orificios medidores, convenientemente situados en la instalación, se deducían las lecturas de los manómetros que proporcionaban los valores deseados para los caudales de los diferentes gases.

A continuación, se introducía una cantidad tarada de sólido en el reactor, procediéndose seguidamente a ajustar convenientemente todas las uniones de la instalación, para que ésta fuera estanca.

Posteriormente, se comenzaba a pasar aire a través del sistema con un caudal, igualmente, determinado con anterioridad.

Se elevaba la temperatura, hasta el nivel deseado mediante los sistemas de calefacción antes descritos, y, una vez conseguido dicho nivel, se procedía a alimentar el caudal de cloro previsto, contando el tiempo a partir de este momento.

Durante el experimento se mantenían constantes:

- a) La temperatura del precalentador, mediante la conveniente regulación del reostato conectado a la resistencia del mismo.
- b) La temperatura del lecho, manteniendo en ebullición el líquido calefactor de la camisa.
- c) Los caudales de aire y cloro, utilizando las válvulas micrométricas.

La toma de muestras se efectuaba periódicamente; estos periodos variaban entre 2 minutos al comienzo de la reacción para temperaturas altas y 50 minutos para los finales de reacción y temperatura bajas, para su realización se conectaba al sistema utilizado para tal fin -descrito en el apartado 2.1.4.-, el equipo de vacío, mediante una llave de tres pasos. De esta forma se arrastraban las partículas de sólido hasta la trampa de recogida de las mismas.

Una vez cerrada la comunicación con el sistema de vacío, se procedía al análisis de las muestras.

Finalizado el experimento, cuya duración variaba entre 60 y 250 minutos, se cerraban las llaves de paso de cloro, manteniendo el caudal de aire durante unos minutos con el fin de arrastrar el cloro que pudiera quedar retenido en el sistema; se desconectaban los equipos de calefacción y se retiraba el sólido del lecho.

### 3.3.2.- EXPERIMENTO DE DESCOMPOSICION TERMICA DE CLORURO CUPRICO

De forma similar a lo descrito en el apartado anterior, una vez fijadas las variables propias del experimento a realizar -en este caso velocidad lineal de nitrógeno, diámetro de partícula y temperatura-, se procedía a calcular el caudal del gas inerte y su traducción a pérdida de carga en el orificio medidor calibrado.

A continuación, se introducía una determinada cantidad de sólido en el lecho, colocándolo sobre él anillos Raschig de vidrio, hasta llenarlo, con el fin de conseguir una mayor superficie de calefacción del gas inerte, así como una homogeneización del flujo del mismo.

Preparado ya el sistema de reacción, se comenzaba a pasar nitrógeno, con el caudal prefijado, conectando, a su vez, el sistema de calefacción.

Una vez alcanzada la temperatura fijada para cada experimento, se comenzaba a contar el tiempo de reacción. La temperatura se mantenía constante mediante el sistema de regulación descrito en el apartado 2.2.3.

Cuando el tiempo de reacción alcanzaba el valor previsto para el experimento, se desconectaba el sistema de calefacción y se retiraba el lecho del horno.



Cuando la temperatura del lecho era inferior a 50 °C se cerraba el paso de nitrógeno y se retiraba el sólido reaccionante para posteriormente realizar el análisis de muestras obtenidas.

4.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION  
DE CLORURO CUPROSO CON CLORO

#### 4.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORURO CUPROSO CON CLORO

Los experimentos efectuados para realizar el estudio cinético de esta reacción se llevaron a cabo en el equipo descrito en el apartado 2.1., operando según lo descrito en 3.3.1.

Se ha considerado la influencia, en la velocidad del proceso, de las siguientes variables:

- Tiempo de reacción.
- Temperatura.
- Velocidad lineal de los gases.
- Radio medio de partícula sólida.
- Concentración de cloro en la corriente gaseosa alimentada.

Realizando el análisis de las muestras obtenidas a lo largo de cada experimento, se determinaba, según lo comentado en 3.1.1., el número de moles de cloruro y de cobre referidos a un gramo de muestra.

La diferencia entre el número de moles de cloruro en una muestra y el número de moles de cloruro al comienzo de la reacción -referidos ambos a un gramo- es el número de moles de cloruro cúprico formado por reacción. Mientras que, la diferencia entre el número de moles de cloruro cúprico obtenido por reacción y el número de moles de cloruro cuproso existentes al comienzo de la misma es el número de moles de cloruro cuprosos que quedan por reaccionar. Conocidas estas

magnitudes, se puede calcular la conversión de cloruro cuproso a cúprico, que viene dada por la ecuación:

$$X = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de Cl}_2\text{Cu obtenidos por reacción}}{\text{n}^\circ \text{ de moles de ClCu iniciales}} \quad (53)$$

#### 4.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

En primer lugar, se realizó una serie de experimentos previos, con el fin de determinar el margen de temperatura adecuado para llevar a cabo la reacción. Este margen resultó relativamente estrecho, entre 60 y 77 °C.

En efecto, a temperaturas superiores a 77 °C, en los primeros momentos de la reacción y durante un periodo de tiempo que depende de la temperatura, radio de partícula y concentración de cloro en la corriente gaseosa, se produce un cambio de coloración no uniforme en todo el lecho. Se observó que este cambio de coloración iba acompañado de una variación de la conversión de unos puntos del lecho a otros -conversión menor en la zona de salida de los gases-, por lo que no podría ser empleada la hipótesis de reactor diferencial para el estudio cinético. Cuando la temperatura era muy superior a 77 °C el lecho llegaba a sinterizar al comienzo de la reacción.

Por otra parte, a temperaturas inferiores a 60 °C la reacción no se produce, en extensión apreciable, a tiempos razonables.

A continuación, se estudió la influencia de la velocidad lineal de los gases, a las temperaturas límite de operación -77 y 60 °C-. Posteriormente, se procedió a determinar la influencia de las demás variables citadas -temperatura, radio medio de partícula sólida y concentración de cloro en la corriente gaseosa de alimentación-, lo que se relata en los siguientes apartados.

#### 4.1.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD LINEAL DE LOS GASES

Se realizaron experimentos a tres velocidades lineales diferentes: 14,7, 22,2 y 27 cm/seg, tanto a 77 como a 60 °C.

En dichos experimentos se mantuvieron constantes las variables que se relacionan a continuación:

- Radio medio de partícula: . . . . . 0,512 cm
- Concentración de cloro en la  
corriente gaseosa: . . . . .  $4,04 \cdot 10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3}$

Los resultados experimentales obtenidos se han listado en las tablas 7 y 8.

TABLA 7.- Resultados experimentales. Parámetro: Velocidad lineal. ( $T = 77\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Exp.	P - 1	P - 2	P - 3
$U_L$ (cm/seg)	14,7	22,2	27,0
t (min)	Conversion		
0	0,000	0,000	0,000
5	0,010	0,010	0,010
10	0,016	0,016	0,016
20	0,022	0,021	0,022
40	---	0,028	---
60	0,034	0,033	0,033
80	0,037	0,037	0,037
100	---	0,040	---
120	0,045	0,045	0,065

TABLA 8.- Resultados experimentales. Parámetro Velocidad lineal. ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Exp.	P - 4	P - 5	P - 6
$U_L$ (cm/seg)	14,7	22,2	27,0
t (min)	Conversión		
0	0,000	0,000	0,000
5	0,011	0,011	0,013
10	0,013	0,013	0,013
20	0,017	0,017	0,018
60	0,026	0,027	0,027
90	0,032	0,032	0,030
120	0,034	0,037	0,037
150	---	0,041	---
180	0,045	0,045	0,043
210	---	0,049	---
250	0,054	0,054	0,054

#### 4.1.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Se efectuaron experimentos a cuatro temperaturas diferentes 60, 64, 70 y 77 °C, manteniendo sin variación las siguientes condiciones:

- Velocidad lineal de los gases: . . . 22,2 cm/seg.
- Radio medio de partícula: . . . . . 0,512 cm.
- Concentración de cloro en la corriente gaseosa: . . . . .  $4,04 \cdot 10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3}$

Los resultados experimentales se muestran en la tabla 9.

#### 4.1.3.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL RADIO MEDIO DE PARTICULA

La experimentación fué realizada en este caso, a los dos límites de temperatura, 77 y 60 °C. A la primera de dichas temperaturas se efectuaron cinco experimentos, con radio medio de partícula: 0,013, 0,020, 0,032, 0,051 y 0,081 cm.; mientras que a 60 °C se probaron: 0,020, 0,051 y 0,081 cm, manteniendo en todos los casos, constantes las siguientes condiciones de operación:



TABLA 9.- Resultados experimentales. Parámetro  
Temperatura

Exp.	P - 7	P - 8	P - 9	P - 10
T (°C)	60	64	70	77
t (min)	Conversión			
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,011	0,012	0,010	0,010
10	0,013	0,012	0,045	0,016
20	0,017	0,018	---	0,022
30	---	---	0,022	---
40	---	---	---	0,028
50	---	0,027	---	---
60	0,027	---	0,030	0,034
80	---	---	---	0,037
100	0,034	0,036	0,038	0,040
110	---	---	---	---
120	0,037	---	---	0,045
150	0,041	0,043	0,045	
180	0,045	---	---	
200	0,048	0,050	0,053	
250	0,054	0,057	0,058	

- Velocidad lineal de los gases: . . . . 22,2 cm/seg
- Concentración de cloro en la  
corriente gaseosa: . . . . .  $4,04 \cdot 10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3}$

Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 10 y 11.

#### 4.1.4.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CLORO

Las concentraciones de cloro en la alimentación gaseosa se variaron entre 5 y 20 %. Así, se realizaron cuatro experimentos, a 77 °C, con concentraciones de cloro de 5, 10, 15 y 20% en volumen y tres experimentos, a 60 °C, con concentraciones de 5, 15 y 20%.

Las condiciones que se mantuvieron constantes en estos experimentos fueron:

- Velocidad lineal de los gases: 22,2 cm/seg.
- Radio medio de partícula sólida: 0,051 cm.

Los resultados obtenidos se expresan en las tablas 12 y 13.

TABLA 10.- Resultados experimentales. Parámetro: radio de partícula ( $T = 77\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Exp	P - 11	P - 12	P - 13	P - 14	P - 15
R (cm)	0,013	0,021	0,032	0,051	0,081
t (min)	Conversión				
0	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000
5	0,036	0,055	0,046	0,010	0,004
10	0,050	0,060	0,052	0,016	0,008
20	0,070	0,075	0,061	0,022	0,012
40	---	---	---	0,028	---
60	0,120	0,109	0,081	0,034	0,020
80	---	---	---	0,037	---
90	0,145	0,132	0,091	---	0,024
100	---	---	---	0,040	---
120	0,174	0,158	0,101	0,045	0,029

TABLA 11.- Resultados experimentales. Parámetro: radio de partícula.  
( $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Exp	P - 16	P - 17	P - 18
R (cm)	0,021	0,051	0,081
t (min)	Conversión		
0	0,000	0,000	0,000
5	0,020	0,011	0,006
10	0,027	0,013	0,010
20	0,037	0,017	0,010
60	0,065	0,027	0,018
90	0,079	0,032	0,020
120	0,090	0,037	0,023
150	0,102	0,041	0,025
180	---	0,045	---
200	---	---	0,030
210	0,017	0,049	---
250	0,132	0,054	0,033

TABLA 12.- Resultados experimentales. Parámetro: Concentración de cloro. (T = 77 °C).

Exp	P - 19	P - 20	P - 21	P - 22
$C_{Ag} \cdot 10^6 \left( \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3} \right)$	2,02	4,04	6,07	8,10
t (min)	Conversión			
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,005	0,010	0,013	0,012
10	0,008	0,016	0,015	0,027
20	---	0,021	---	---
30	0,016	---	0,027	0,031
40	---	0,028	---	---
60	0,022	0,034	0,038	0,044
80	---	0,037	---	---
90	0,028	---	0,047	0,054
100	---	0,040	---	---
120	0,031	0,045	0,057	0,063

TABLA 13.- Resultados experimentales. Parámetro.  
Concentración de cloro ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Exp	P - 23	P - 24	P - 25
$C_{Aq} \cdot 10^6 \left( \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3} \right)$	2,02	4,04	8,10
t (min)	Conversion		
0	0,000	0,000	0,000
5	0,007	0,011	0,011
10	0,010	0,013	0,015
20	0,011	0,017	0,021
60	0,018	0,027	0,037
90	0,023	0,032	0,035
120	0,026	0,037	0,052
150	0,030	0,041	0,058
180	---	0,045	---
200	0,034	---	0,067
210	---	0,049	---
250	0,040	0,054	0,075

#### 4.2.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Si bien el número de modelos propuestos, ya comentados en el apartado 1.1. de la presente Memoria, para reacciones sólido-gas no catalíticas, es bastante elevado, el criterio seguido, en el presente trabajo, a la hora de seleccionar el adecuado, ha sido conseguir un compromiso entre complejidad matemática del modelo y precisión de ajuste de los resultados experimentales al mismo.

Dado que el estudio de la influencia de la velocidad lineal -apartado 4.1.1.- hace suponer, en principio, que, en el margen de velocidades lineales ensayadas, la difusión del reaccionante gaseoso a través de la película que rodea al sólido no tiene influencia en la velocidad global del proceso -los resultados experimentales para las diferentes velocidades lineales son prácticamente iguales en cada una de las temperaturas ensayadas-, se procedió a estudiar la influencia de la etapa de reacción química, así como la influencia de la difusión del reaccionante gaseoso a través de la partícula sólida, y una vez elegido el modelo, corroborar que la difusión externa no tiene influencia en la velocidad del proceso.

#### 4.2.1.- ELECCION DE UN MODELO DE REACCION

En primer lugar, se intentó el ajuste de los resultados experimentales mediante el modelo de Núcleo Decreciente, no solo por la gran versatilidad del modelo, sino porque las características físicas del sólido -superficie específica inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{gr}$ , por lo que puede considerarse prácticamente no poroso- se ajustan a las requeridas para la aplicación del mismo.

El estudio se realizó considerando, en principio, régimen isoterma, dado que, si bien la temperatura del lecho aumenta al comienzo de la reacción entre 5 y 8 °C -dependiendo de las condiciones a las que se lleva a cabo-, a partir de los tres primeros minutos la temperatura del lecho se mantenía constante.

Dentro del modelo de núcleo decreciente, isoterma, se determinó el posible control de cada una de las etapas simples -reacción química y difusión en el interior de las partículas- por separado, para posteriormente, en caso de que la reacción transcurriese con más de una etapa como controlante de la misma, estudiar la influencia conjunta de dichas etapas.



4.2.1.1.- Modelo de Núcleo Decreciente. Etapa controlante: reacción química

La ecuación (28) relaciona la conversión con el tiempo, suponiendo modelo de Núcleo Decreciente, isoterma y con la etapa química como controlante de la reacción.

Para determinar si los resultados experimentales se ajustan a la ecuación que define el modelo se siguen los pasos que se describen a continuación:

- a) A partir de las conversiones, determinadas experimentalmente, se obtiene la función de la conversión de la ecuación (28).

$$f_R(X) = 1 - (1-X)^{1/3} \quad (54)$$

- b) Se representan los valores de  $f_R(X)$  frente al tiempo, para cada experimento.

Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 6 a 12. Como puede observarse en estas figuras, las representaciones no se ajustan aceptablemente a líneas rectas, hecho éste que está en desacuerdo con la ecuación (28), por lo que la hipótesis de que la etapa controlante es la reacción química debe ser descartada, ya que no correlaciona de forma adecuada los resultados experimentales.

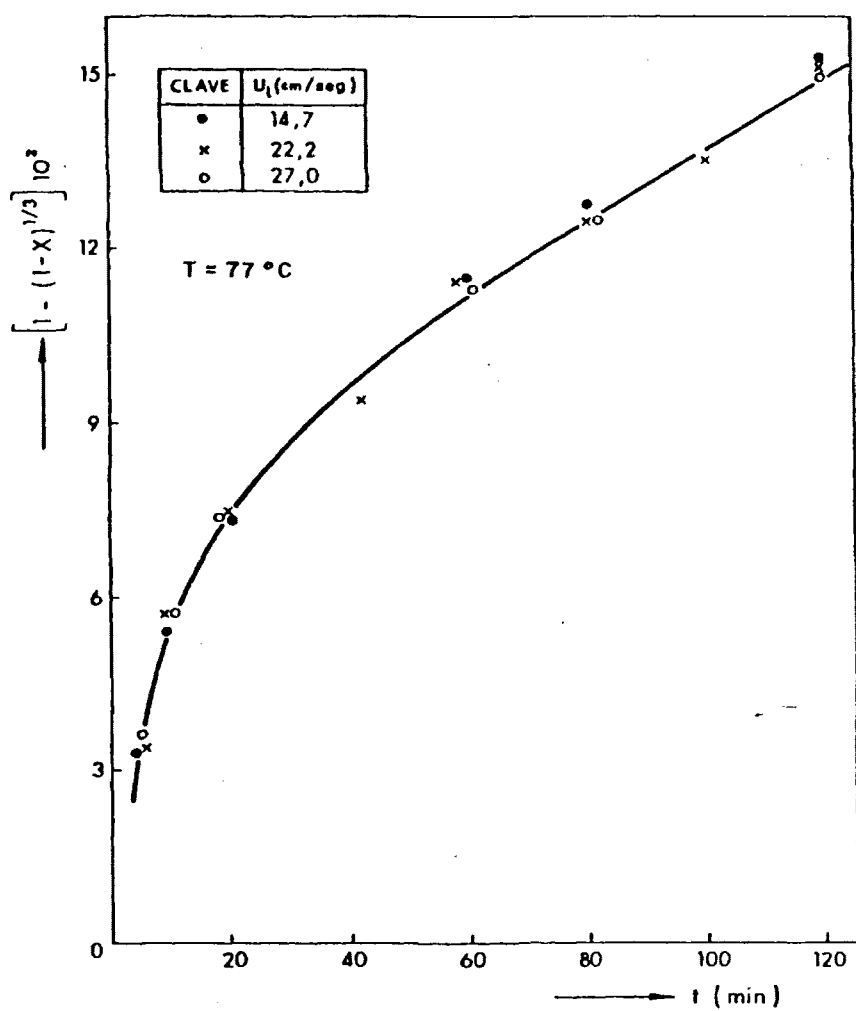


FIG. 6.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: VELOCIDAD LINEAL.

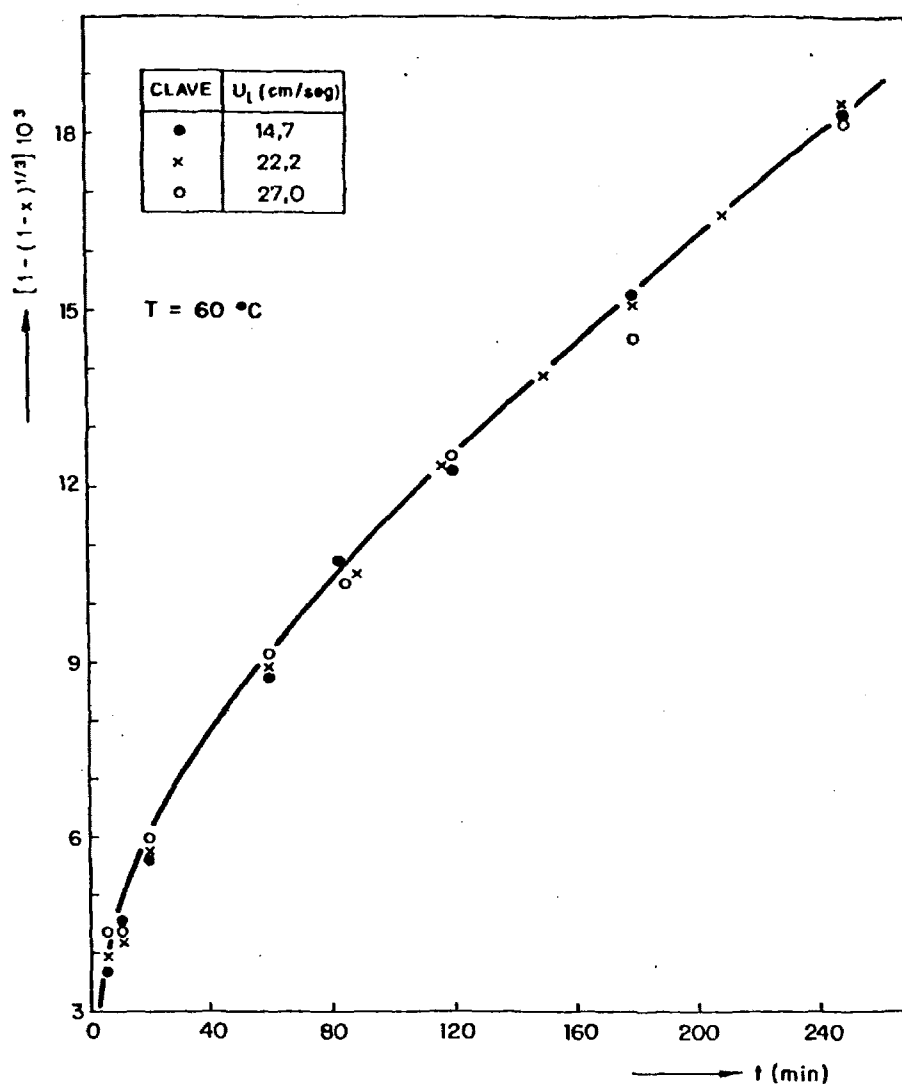


FIG. 7.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: VELOCIDAD LINEAL.

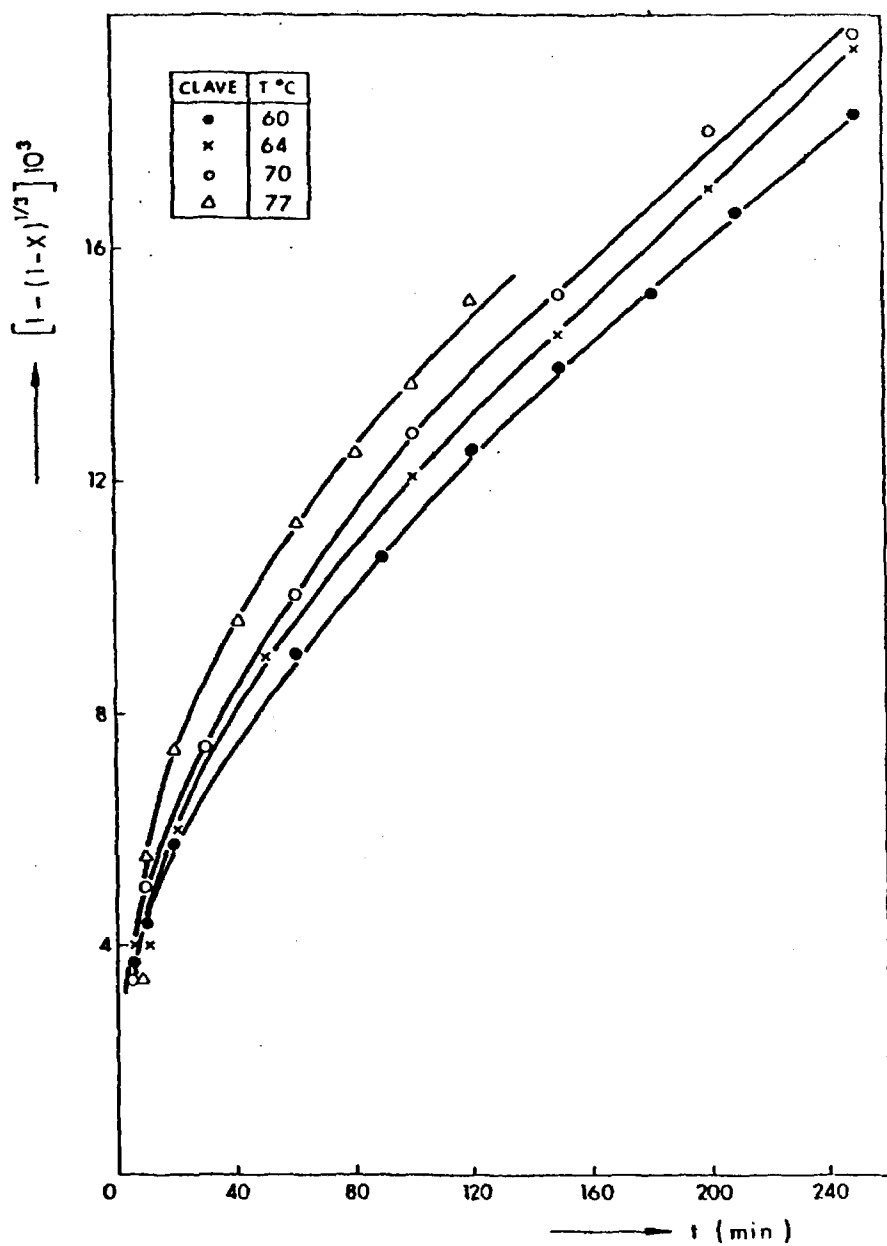


FIG. 8.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: TEMPERATURA.

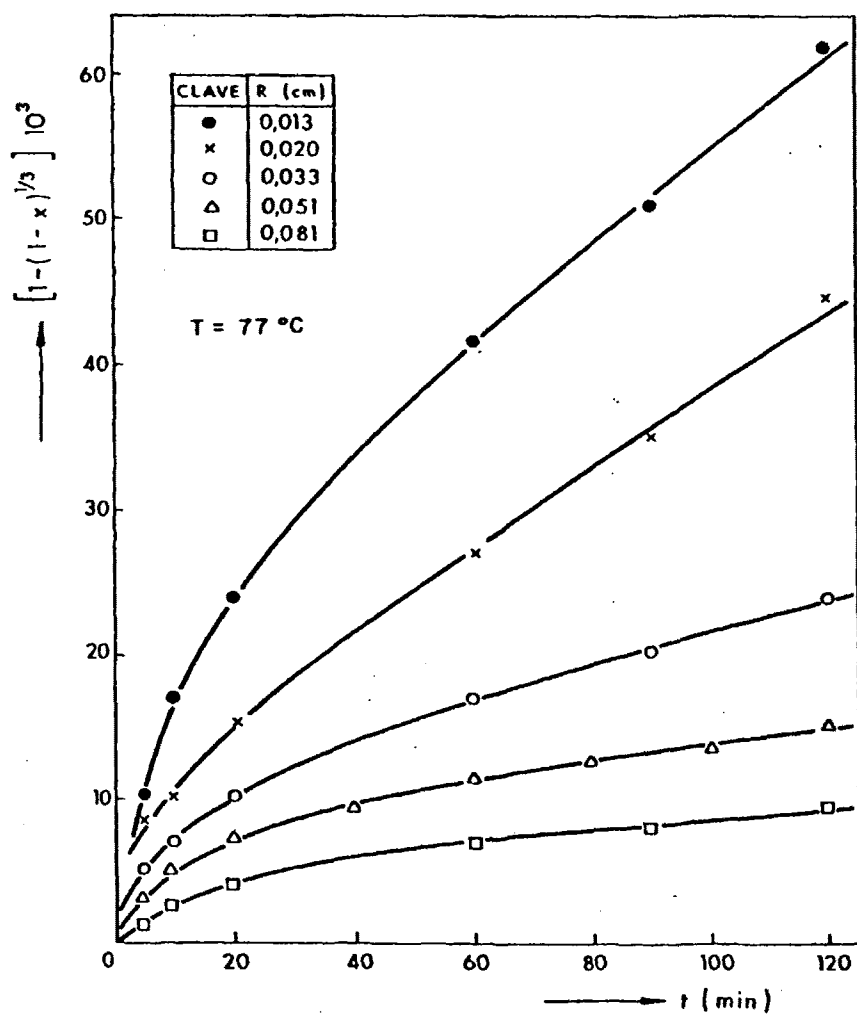


FIG. 9.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: RADIO DE PARTICULA.

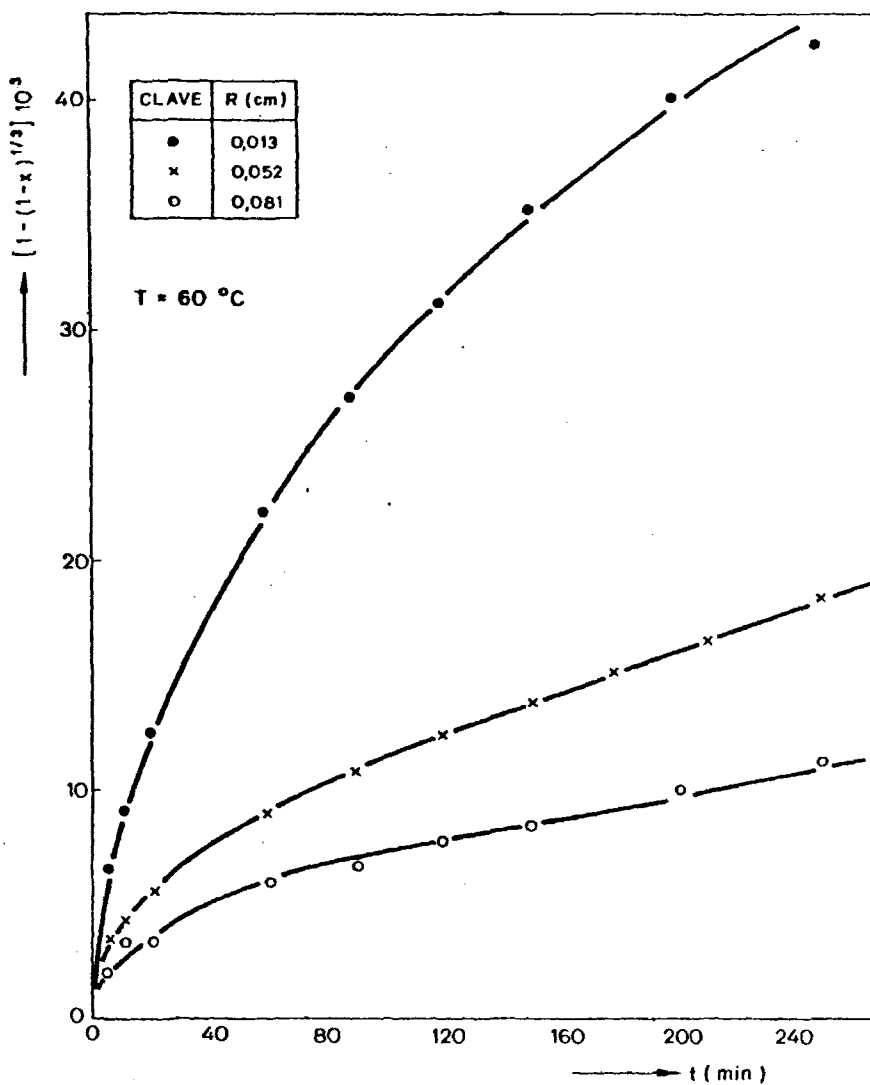


FIG. 10.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: RADIO DE PARTICULA.



BIBLIOTECA

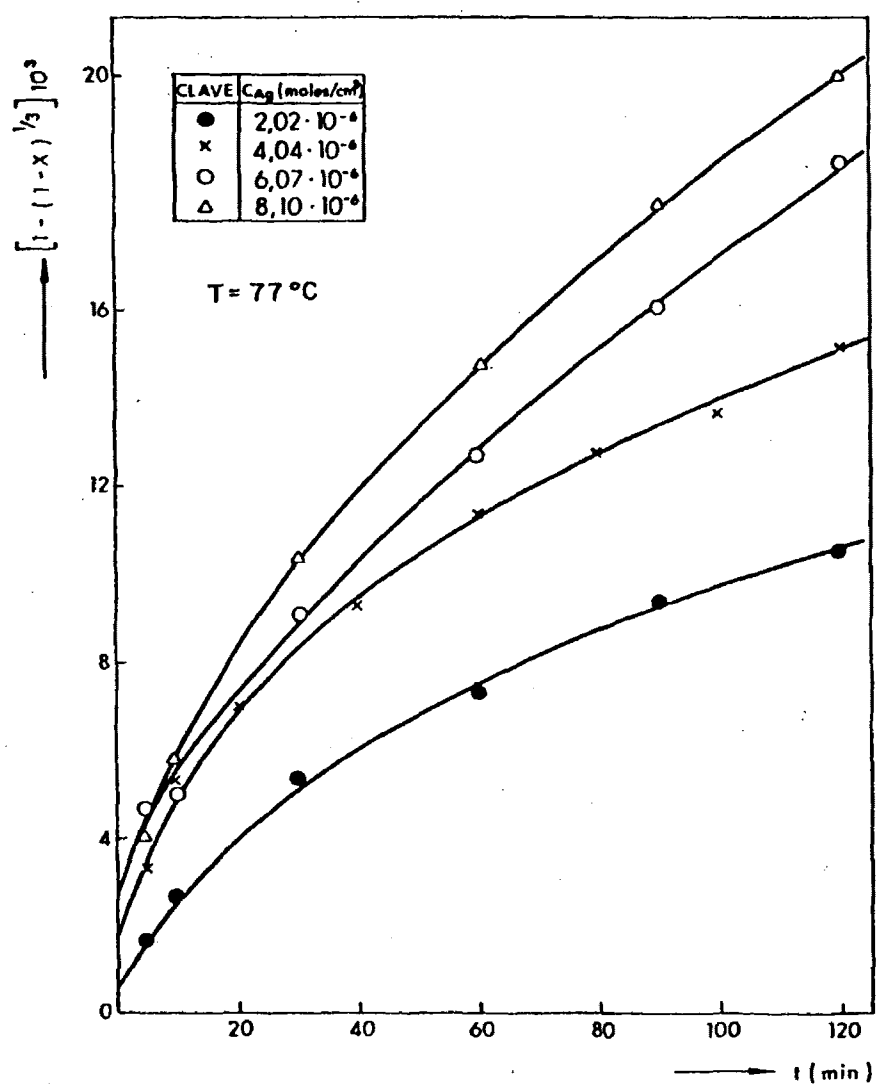


FIG. 11.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: CONCENTRACION DE CLORO.

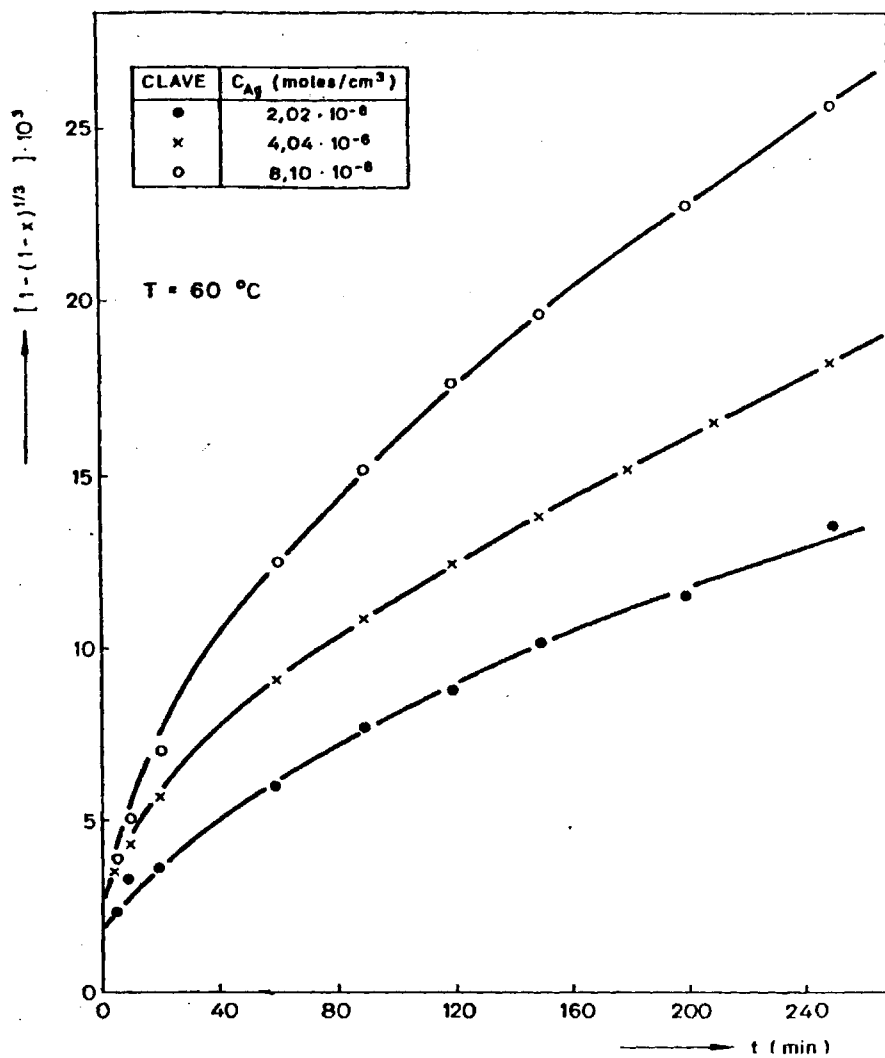


FIG. 12.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PATAMETRO: CONCENTRACION DE CLORO.



4.2.1.2.- Modelo de Núcleo Decreciente. Etapa controlante: difusión en el interior de la partícula

Cuando la difusión en el interior de la partícula sólida es la etapa controlante del proceso global, el modelo de Núcleo Decreciente viene definido por la ecuación (26).

Los pasos a seguir, para correlacionar los resultados experimentales con dicha ecuación, son similares a los descritos en el apartado anterior, siendo en este caso la función de la conversión de la forma:

$$f_D (X) = 1 - 3 (1-X)^{2/3} + 2 (1-X) \quad (55)$$

La variación de  $f_D (X)$  con el tiempo para los distintos experimentos se muestra en las figuras 13 a 19. Como puede observarse, el ajuste de las rectas es satisfactorio. Los valores de los parámetros que las definen se muestran en la tabla 14.

El valor del término independiente -ordenada en el origen-, en la mayoría de los casos, próximo a cero, tal como predice el modelo. Por otra parte, el valor de la pendiente de las rectas corresponde al tiempo necesario para alcanzar la conversión completa ( $\tau_D$ ).

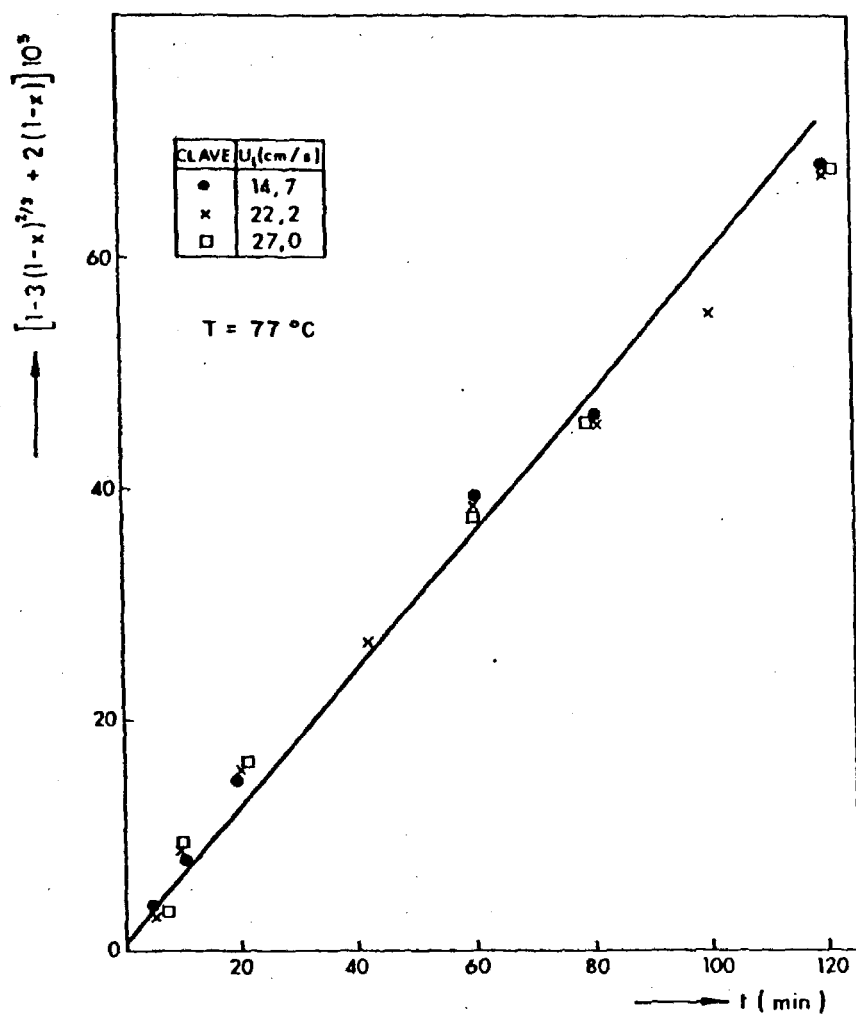


FIG. 13.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO,  
PARAMETRO: VELOCIDAD LINEAL.

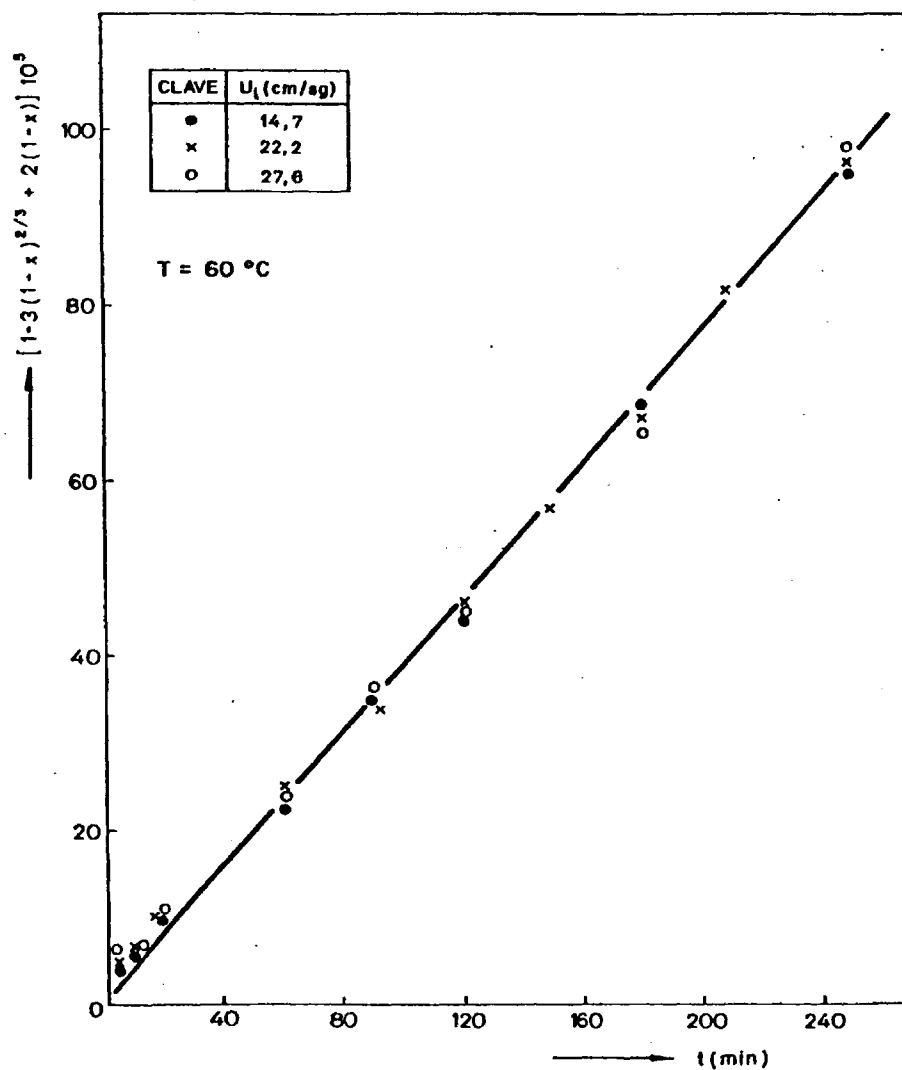


FIG. 14.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: VELOCIDAD LINEAL,

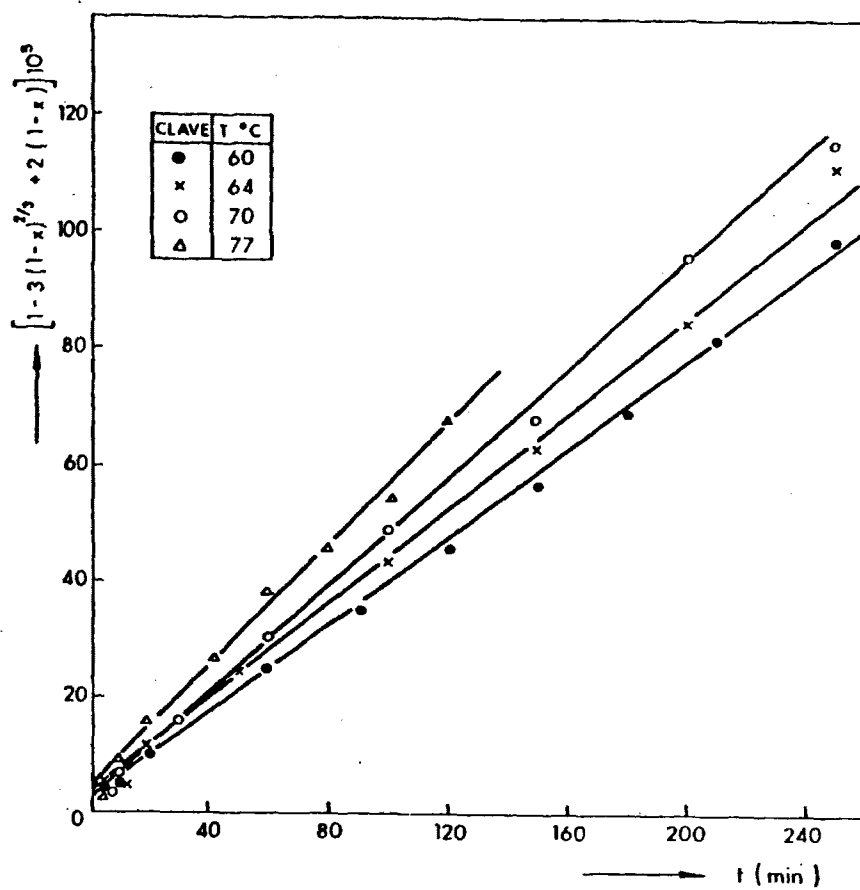


FIG. 15.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: TEMPERATURA.

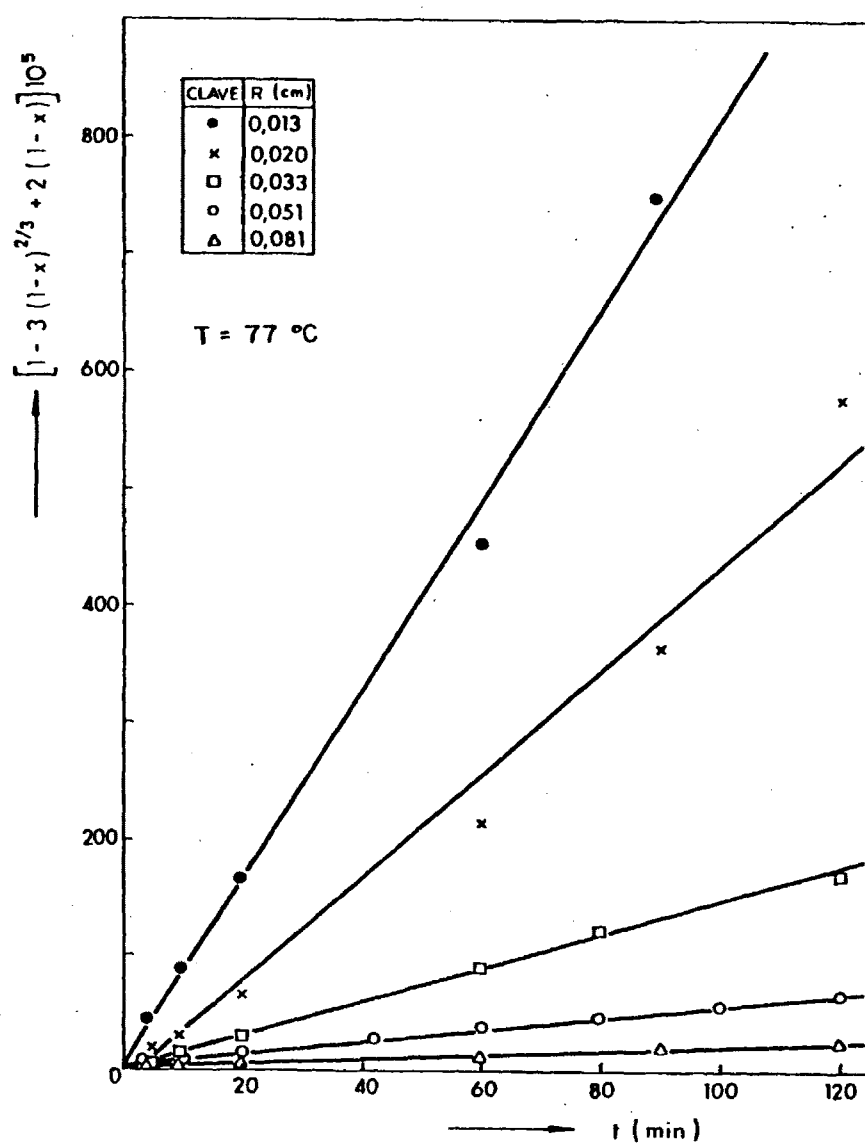


FIG. 16.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: RADIO DE PARTICULA.

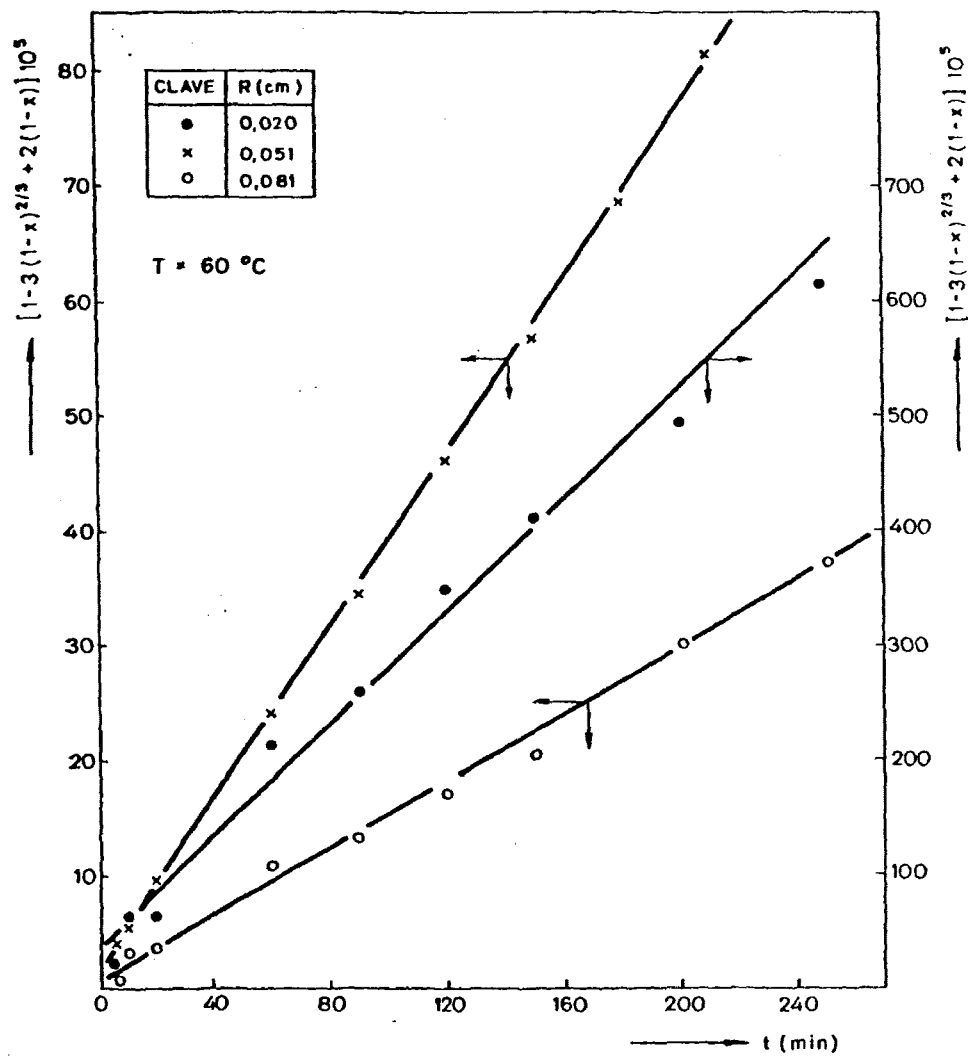


FIG. 17.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: RADIO DE PARTICULA.

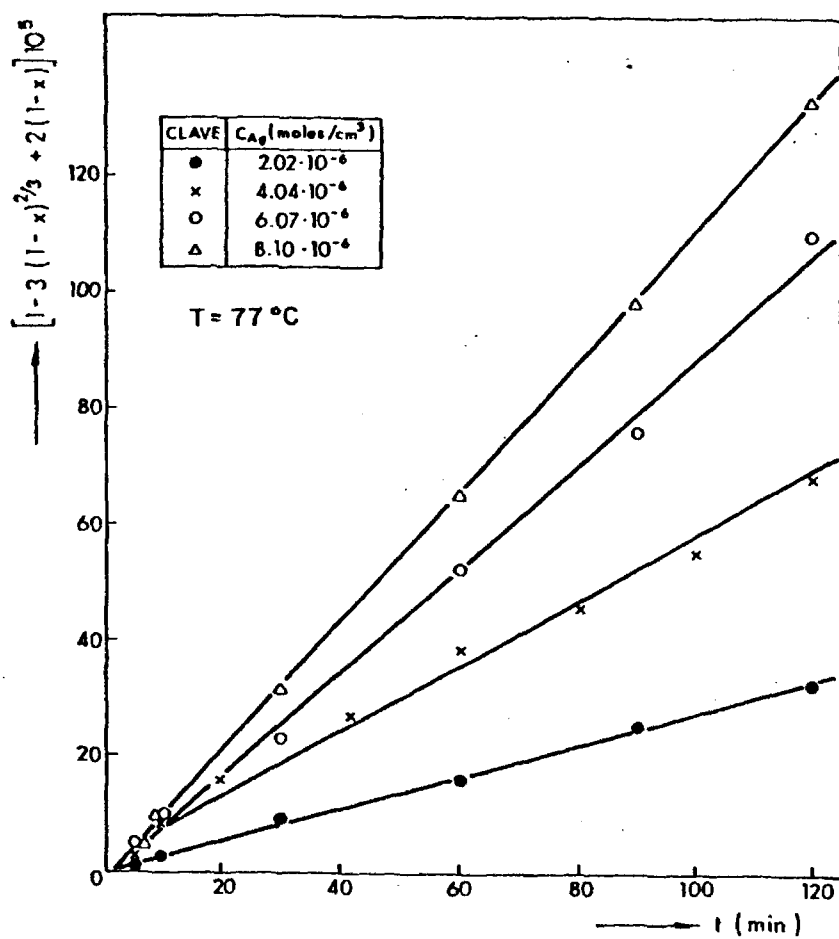


FIG. 18.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: CONCENTRACION DE CLORO.

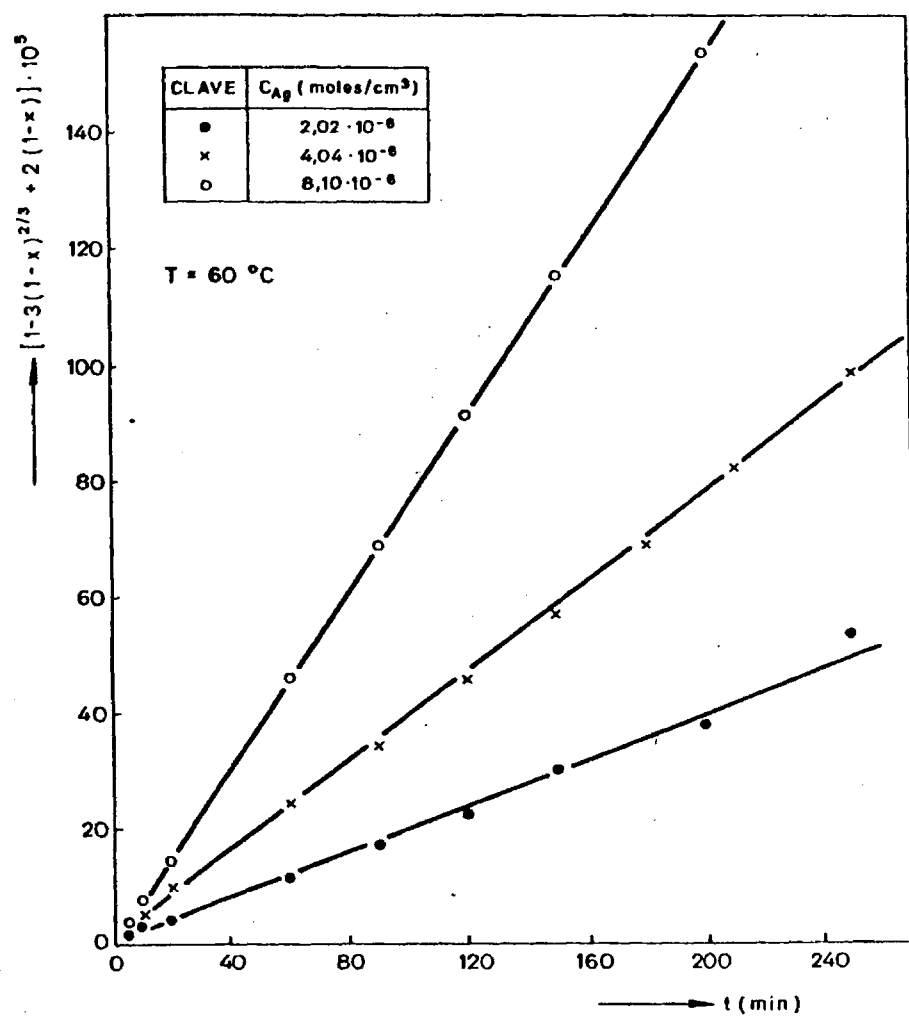


FIG. 19.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: CONCENTRACION DE CLORO.



TABLA 14.- Parámetros de los hornos de las figuras 13 a 19.

VARIABLE ESTUDIADA	T °C	EXP.	TERMINO INDEPENDIENTE	pte. $10^{-5}$ ( $\tau_D 10^{-5}$ )	COEFICIENTE DE CORRELACION
Velocidad lineal	77	P-1	-3,533	1,771	0,993
		P-2	-4,310	1,820	0,992
		P-3	-3,82	1,798	0,995
	60	P-4	2,310	2,589	0,974
		P-5	-2,799	2,611	0,998
		P-6	-3,692	2,689	0,988
Temperatura	60	P-7	-2,799	2,611	0,999
	64	P-8	-2,685	2,328	0,998
	70	P-9	-3,464	2,170	0,994
	77	P-10	-3,890	1,797	0,990
Radio de partícula	77	P-11	1,128	0,111	0,996
		P-12	-4,669	0,214	0,990
		P-13	-0,499	0,725	0,999
		P-14	-3,890	1,797	0,994
		P-15	1,332	4,446	0,999
	60	P-16	1,271	0,410	0,999
		P-17	-2,603	2,611	0,998
		P-18	-4,878	6,954	0,993
Concentración de cloro	77	P-19	0,841	3,670	0,998
		P-20	-3,890	1,797	0,994
		P-21	2,163	1,110	0,995
		P-22	-0,741	0,003	0,999
	60	P-23	3,298	5,000	0,979
		P-24	-2,603	2,611	0,998
		P-25	0,430	1,299	0,999

Dado que los resultados experimentales se ajustan a la ecuación que define el modelo de forma satisfactoria, puede afirmarse que, la hipótesis de que la reacción se lleva a cabo según el modelo de Núcleo Decreciente con la etapa de difusión en las partículas como controlante, es correcta, dentro de los márgenes de las variables estudiados.

#### 4.2.2.- DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS

Una vez elegido el modelo de reacción a utilizar en el estudio cinético, se va a determinar si la influencia de las diferentes variables estudiadas experimentalmente concuerdan con la que predice el modelo. En el caso que nos ocupa, todas las variables que pueden influir van englobadas en el término denominado tiempo de conversión total  $\tau_D$ , que relaciona la función de la conversión  $f_D(X)$  con el tiempo de reacción. Así, si una determinada variable influye en el proceso, al variar el valor de ésta, variará  $\tau_D$ , mientras que si no influye, al cambiar su valor no lo hará el de  $\tau_D$ .

4.2.2.1.- Comprobación de la influencia de la velocidad lineal de los gases

Se han representado los valores del tiempo de conversión total -pendientes de las rectas de las figuras 13 y 14- frente a los valores de la velocidad lineal, para las temperaturas de 77 y 60 °C. Dicha representación se muestra en la figura 20. De ella se deduce, que el tiempo necesario para la conversión total, a cualquiera de las dos temperaturas, es independiente de la velocidad lineal de los gases, dentro de los límites ensayados, por lo que está en consonancia con el modelo elegido.

Las pequeñas diferencias existentes -en todo caso inferiores al 4% respecto a la media- entre los valores del tiempo de conversión total dentro de cada temperatura, pueden considerarse debidas al error en el método experimental.

4.2.2.2.- Comprobación de la influencia de la temperatura

Este estudio se realiza con el fin de determinar la existencia de cambios cinéticos -que a veces pueden llevar a tener que utilizar distintos modelos para temperaturas diferentes-, pero sobre todo, puede llevar a observar el posible cambio en la etapa controlante -dentro del mismo modelo- por variación en las funciones que ligan la temperatura con el tiempo de conversión total.

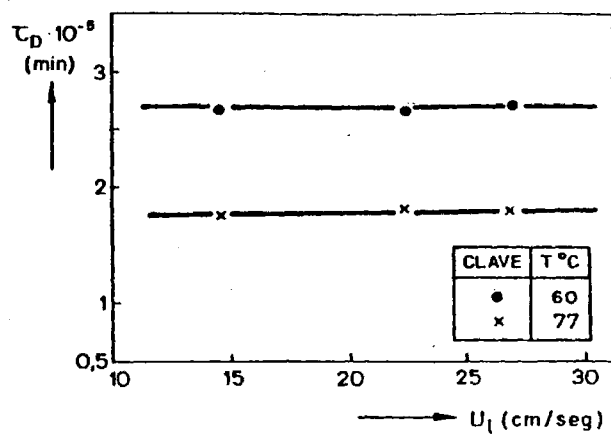


FIG. 20.- TIEMPO DE CONVERSION TOTAL vs.VELOCIDAD LINEAL,

Los experimentos P-7 a P-10 fueron realizados variando la temperatura de cada experimento y manteniendo fijas el resto de las variables.

Se determinó la relación que existe entre el tiempo de conversión total -pendiente de las rectas de la figura 15- con la temperatura de operación.

En la figura 21 se ha representado el logaritmo de  $\tau_D$  frente al inverso de la temperatura, obteniéndose una línea recta, lo que significa que la relación entre ambos resulta de tipo exponencial, y puede considerarse que, en el intervalo de temperatura estudiado, no existe cambio de etapa controlante del proceso global.

#### 4.2.2.3.- Comprobación de la influencia del radio de partícula

Como puede observarse en la ecuación (27) , el tiempo de conversión total es proporcional al cuadrado del radio medio de partícula, para el modelo propuesto.

En la figura 22 se representa el tiempo de conversión total frente al cuadrado del radio de partícula para las dos temperaturas estudiadas -77 y 60 °C- resultando una línea recta, siendo ésta una prueba más de la validez del modelo.

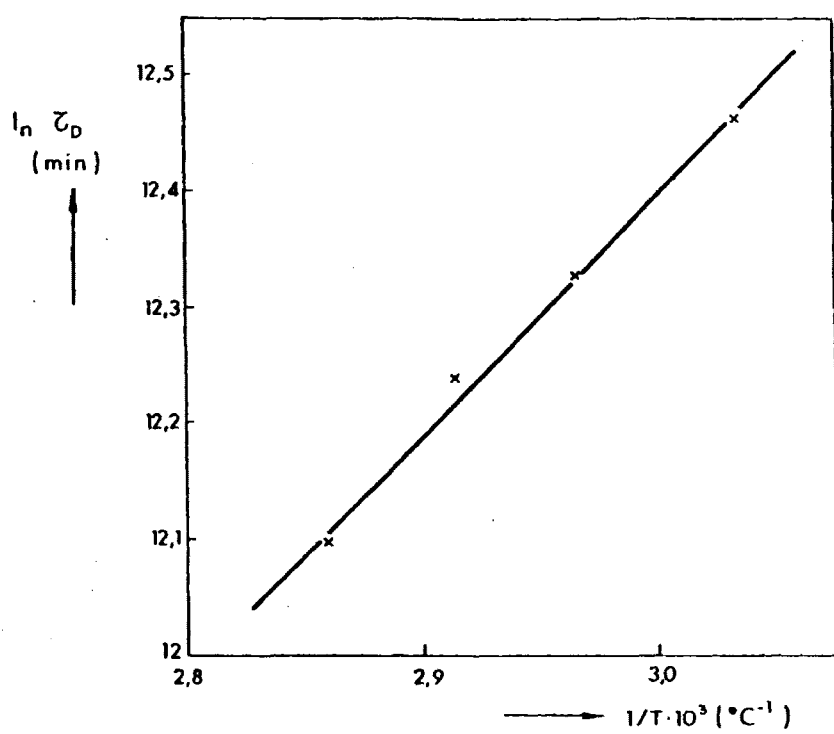


FIG. 21.- TIEMPO DE CONVERSION TOTAL vs. INVERSO DE LA TEMPERATURA.

128

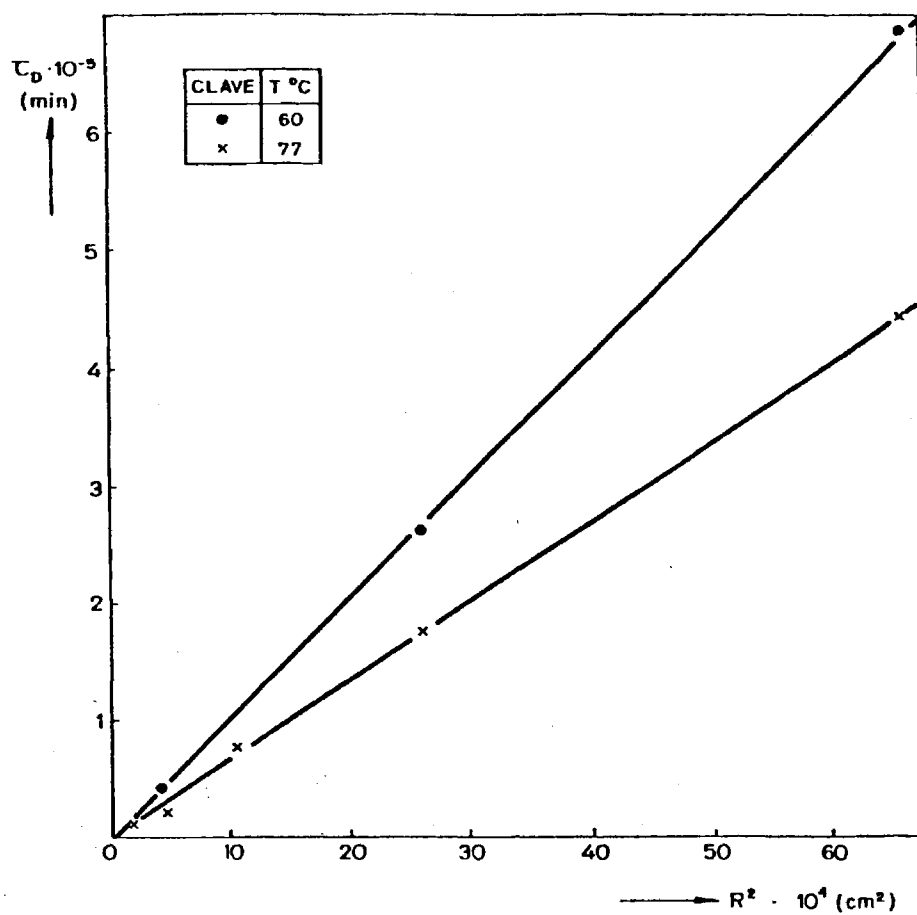


FIG. 22.- TIEMPO DE CONVERSION TOTAL vs. CUADRADO DEL RADIO DE PARTICULA

#### 4.2.2.4.- Comprobación de la influencia de la concentración de cloro

El modelo de Núcleo Decreciente, isoterma, teniendo la difusión en el interior de las partículas como etapa controlante del proceso global, predice una relación de la variable concentración de cloro con el tiempo de conversión total expresada por la ecuación (27).

Representando los valores del tiempo de conversión total, para diferentes concentraciones de cloro, frente al inverso de esa concentración para las temperaturas de 77 y 60 °C -fig. 23-, se obtiene una línea recta para cada temperatura, por lo que puede afirmarse que, también respecto a la concentración de cloro, el modelo se cumple de forma satisfactoria.

#### 4.2.2.5.- Cálculo del coeficiente de difusión efectivo y su variación con la temperatura

El coeficiente de difusión efectivo, puede determinarse, para cada experimento, sin más que sustituir todas las variables de la ecuación (27), de las que el tiempo necesario para la conversión total se determina a partir de los resultados experimentales y el resto se conocen o se fijan con anterioridad.

En la tabla 15 se muestran los valores que toma el coeficiente de difusión efectivo en cada experimento, así como los valores de



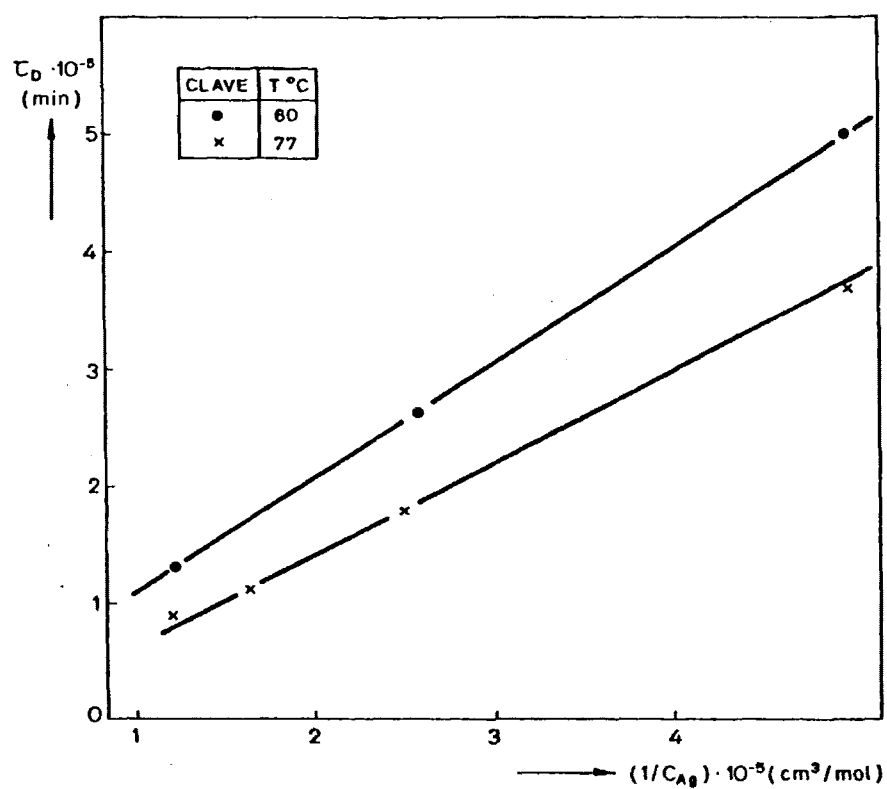


FIG. 23.- TIEMPO DE CONVERSION TOTAL vs. INVERSO DE LA CONCENTRACION DE CLORO.

TABLA 15.- Valores del coeficiente de difusión efectivo y parámetros necesarios para su calculo.

Exp.	T(°C)	R(cm)	$C_{Ag} \cdot 10^6$ ( $\frac{\text{moles}}{\text{cm}^3}$ )	$t_D \cdot 10^{-5}$ (min)	$D_{eA} \cdot 10^7$ ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$ )
P-1	77	0,051	4,04	1,771	1,387
P-2	77	0,051	4,04	1,820	1,350
P-3	77	0,051	4,04	1,798	1,366
P-4	60	0,051	4,04	2,589	0,949
P-5	60	0,051	4,04	2,611	0,941
P-6	60	0,051	4,04	2,689	0,913
P-7	60	0,051	4,04	2,611	0,941
P-8	64	0,051	4,04	2,228	1,055
P-9	70	0,051	4,04	2,170	1,132
P-10	77	0,051	4,04	1,797	1,367
P-11	77	0,013	4,04	0,111	1,143
P-12	77	0,021	4,04	0,214	1,547
P-13	77	0,032	4,04	0,725	1,334
P-14	77	0,051	4,04	1,797	1,366
P-15	77	0,081	4,04	4,446	1,394
P-16	60	0,021	4,04	0,410	1,016
P-17	60	0,051	4,04	2,611	0,941
P-18	60	0,081	4,04	6,950	0,945
P-19	77	0,051	2,02	3,670	1,330
P-20	77	0,051	4,04	1,797	1,366
P-21	77	0,051	6,07	1,110	1,473
P-22	77	0,051	8,10	0,903	1,360
P-23	60	0,051	2,02	5,000	0,983
P-24	60	0,051	4,04	2,611	0,941
P-25	60	0,051	8,10	1,299	0,945

las magnitudes de las que se parte para su cálculo, utilizando la ecuación (27).

En dicha tabla no se incluyen los valores de la velocidad lineal de los gases dado que, como se ha comprobado anteriormente, no influye en el proceso, dentro de los márgenes elegidos.

El valor del coeficiente estequiométrico -b- es 2, y la densidad molar del sólido, al comienzo de la reacción, viene dada en el apartado 3.2.1. para todos los experimentos.

Para determinar la variación del coeficiente de difusión efectivo con la temperatura, se utilizaron los valores medios de dicho coeficiente a las temperaturas a las que se realizaron varios experimentos -77 y 60 °C-, así como los valores obtenidos a 70 y 64 °C.

Dado que la variación del tiempo de conversión total con el inverso de la temperatura es de forma exponencial, cabe esperar que la variación del coeficiente de difusión efectivo presente la misma relación, ya que las demás variables que intervienen en la ecuación (27) no presentan variación aparente con la temperatura. En efecto, representando el logaritmo del coeficiente de difusión efectivo frente al inverso de la temperatura se obtiene una recta, que responde a la ecuación (56) y que se representa en la figura 24.

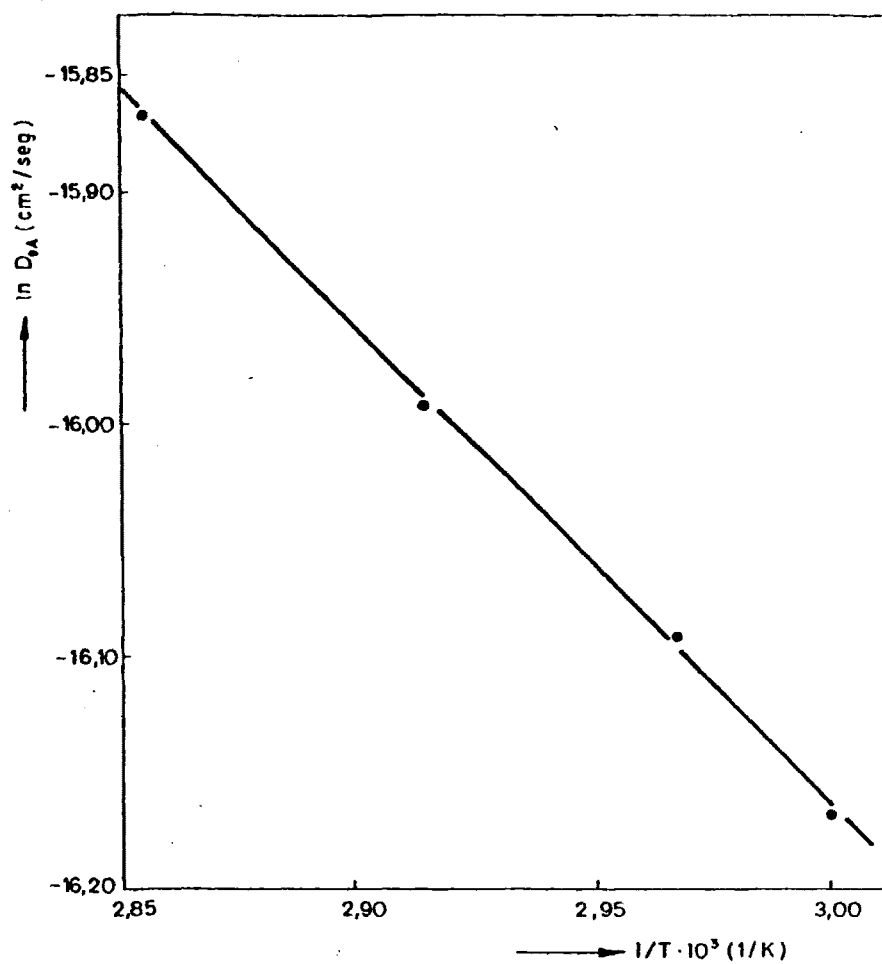


FIG. 24.- LOGARITMO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO vs. INVERSO DE LA TEMPERATURA.

$$D_{eA} = D_0 \exp \left( - \frac{E_D}{RT} \right) \quad (56)$$

Siendo:

$$\begin{aligned} D_0 &= 1,426 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg.} \\ E_D &= 1,220 \text{ x Kcal/mol} \end{aligned} \quad (57)$$

Esta ecuación permite conocer el valor del coeficiente de difusión efectivo del cloro en cloruro cúprico dentro del intervalo de temperatura estudiado.

#### 4.2.3.- MODELO CINETICO ELEGIDO. LIMITACIONES DEL SISTEMA

El estudio cinético desarrollado, demuestra que el sistema en cuestión puede describirse de forma adecuada mediante el modelo de Núcleo Decreciente isoterma con la difusión en el sólido reaccionante como etapa controlante.

Sin embargo, los márgenes de los valores de las distintas variables son muy estrechos. Así, para temperaturas bajas y radios de partícula elevados, los rendimientos de la reacción son muy bajos;

mientras que, a temperaturas altas -dentro de los márgenes estudiados-, radios de partículas bajos y concentraciones altas, si bien los rendimientos de la reacción no aumentan de forma aceptable respecto al otro extremo aludido, presentan diversos problemas, tales como variaciones de conversión respecto a la coordenada axial del lecho, incrementos de temperatura, no solo de un punto a otro del lecho sino en el mismo punto a lo largo del tiempo, pudiendo producirse variaciones en la estructura del sólido que incluso llegan a la sinterización.

Dadas las limitaciones del sistema para el empleo en la retención del cloro, tal como se concreta en la Introducción, se pensó en realizar el estudio cinético con el cloruro cuproso soportado en alúmina, con el fin de aumentar la superficie de reacción del mismo y, de esta forma, aumentar el rendimiento, disminuyendo al mismo tiempo las restricciones en el intervalo de las variables que intervienen en el proceso.

5.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION  
DE CLORURO CUPROSO IMPREGNADO EN  
ALUMINA CON CLORO

## 5.- ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORURO CUPROSO IMPREGNADO EN ALUMINA CON CLORO

En el capítulo anterior se apuntó la necesidad de lograr un mayor rendimiento en la reacción en estudio, lo que puede lograrse aumentando la superficie de contacto entre los reaccionantes. Uno de los métodos que se pueden emplear es la impregnación del reactivo sólido en un medio con gran superficie específica. En el presente estudio se ha elegido  $\gamma$ -alúmina para tal propósito.

### 5.1.- IMPREGNACION

La impregnación puede llevarse a cabo mediante una disolución que contenga el reactivo sólido o mediante una suspensión del mismo en un líquido. En la bibliografía solamente se describen métodos de impregnación mediante suspensiones (129, 130). Las condiciones de operación -temperaturas inferiores a  $-15^{\circ}\text{C}$ - y del cloruro cuproso de partida -diámetros de partícula inferiores a 7 micras-, así como la imprecisión en la descripción de los trabajos, hace difícil el conocimiento de esta técnica. Por tanto, se comenzará el estudio encaminado a desarrollar un método idóneo de impregnación utilizando disoluciones de cloruro cuproso como elemento impregnante.



#### 5.1.1.- IMPREGNACION DE ALUMINA CON CLORURO CUPROSO

Un método sencillo de obtener soluciones estables de cloruro cuproso es disolverlo en ácido clorhídrico, puesto que el cobre (I) se mantiene estable en dicha disolución por formación de complejos (126).

Se realizó de esta forma la disolución y posteriormente la impregnación en alúmina. Una vez evaporada el agua totalmente, se realizaron análisis de diversas muestras impregnadas, resultando una concentración de cobre en el sólido en consonancia con la cantidad inicial de cloruro cuproso, sin embargo, la concentración de ion cloruro era hasta seis veces superior a la citada concentración de cobre. Por otra parte, el color oscuro del complejo en disolución se mantenía en el impregnado, lo que hizo pensar que la interacción ácido clorhídrico-cloruro cuproso continuaba una vez impregnada la mezcla.

Se intentaron dos métodos de eliminación del HCl en exceso. Uno térmico, por calefacción a 150 °C durante 12 horas, no consiguiéndose una disminución apreciable de la concentración de cloruro. Otro por extracción con disolventes, para lo cual se dispuso el sistema de extracción soxhlet que se describe a continuación:

Consta de una "cesta" de vidrio con el fondo formado por una placa porosa en la que se sitúa el sólido. La cesta va introducida en un depósito sobre el que cae líquido extractor condensado en un refrigerante situado en la parte superior del depósito. Cuando el depósito se llena, el líquido, conteniendo el extracto, es eva-

cuado mediante un sifón, depositándose en un matraz que se mantiene a ebullición, para producir el vapor que, después de ascender hasta el refrigerante, condensa, comenzando un nuevo ciclo.

Los líquidos extractores utilizados fueron: agua, acetona, metanol, etanol, éter etílico y benceno.

Con el agua se conseguía disminuir la relación de cloruro a cobre impregnados, pero sin rebajar la relación por debajo de tres. Además, la concentración de cobre impregnado disminuía al cabo de una hora a menos de la mitad de la inicial.

Los demás líquidos extractores utilizados no consiguieron disminuciones apreciables en la concentración de cloruros, aun a tiempos de extracción superiores a 8 horas.

Posteriormente, se intentó la disolución de cloruro cuproso en productos orgánicos nitrogenados -aminas y amidas-. Pudo observarse que el cloruro cuproso era más soluble en las aminas que en las amidas; dentro de las primeras, las primarias, y de éstas, la solubilidad era mayor en la fenilamina que en las demás. Paralelamente con este aumento de solubilidad, la estabilidad del cobre (I) disminuía por formación del complejo tetramincúprico (131).

Estos métodos de disolución fueron desechados porque, además de conseguir rendimientos muy bajos -en ningún caso superior al 2%-,

la eliminación del disolvente, una vez impregnado el cloruro en la alúmina, presentaba serios inconvenientes. Así, se empapó alúmina con n-propilamina, intentando eliminar posteriormente la amina por calefacción progresiva hasta 98 °C a una presión de 20 mm de Hg, no consiguiéndose la purificación de la alúmina.

Finalmente, se trató de realizar la impregnación mediante una suspensión de cloruro cuproso en n-hexano, en condiciones que estaban dentro de los límites propuestos en bibliografía (129, 150), no llegando a resultados positivos, lo que unido a las dificultades ya comentadas de la impregnación por suspensiones, hizo desechar el método.

#### 5.1.2.- IMPREGNACION DE ALUMINA CON CLORURO CUPRICO

Dado que la impregnación directa del cloruro cuproso presenta dificultades prácticamente insolubles, se decidió impregnar cloruro cúprico para, posteriormente, reducir éste a cloruro cuproso.

El procedimiento seguido para la impregnación es el que a continuación se describe:

Se disuelve en agua destilada una cantidad de cloruro cúprico, que viene determinada por la relación de éste a alúmina que se desea -15 gr de cloruro cúprico dihidrato por cada 85 gr de alúmina-.

La cantidad de agua empleada es aproximadamente 10 cm<sup>3</sup>/g de cloruro cúprico. Posteriormente, se mezcla la alúmina y la disolución y se introduce en un rotavapor en el que se mantiene agitando durante 10 minutos a presión atmosférica y temperatura ambiente.

A continuación, se elimina el agua, a una presión de 100 mm Hg y 70 °C de temperatura, hasta sequedad, manteniendo en todo momento la agitación.

Las pastillas secas se mantienen durante varias horas a 80 °C en una estufa para eliminar los restos del agua de hidratación.

La manipulación posterior de las partículas ha de realizarse evitando el contacto con la humedad ambiental, dado el carácter higroscópico de las mismas.

#### 5.1.2.1.- Reducción de cloruro cúprico soportado en alúmina.

Los diferentes métodos de reducción existentes (132-135) se pueden resumir en dos grupos: reducción por reacción con compuestos orgánicos -se emplearon benceno y acetona- y descomposición térmica.

#### 5.1.2.1.1.- Reacciones de reducción

El equipo experimental utilizado para estas reacciones consiste en un reactor de lecho fijo y los accesorios clásicos en este tipo de instalaciones (136).

A grandes rasgos consta de las siguientes partes:

- Sistemas de alimentación, medida y regulación de caudales de reactivo líquido y gas inerte -nitrógeno- utilizados.
- Sistemas de calefacción y precalentamiento de los mismos.
- Reactor de lecho fijo conteniendo el reactivo sólido.
- Sistema de condensación y recogida de productos condensables.
- Sistema de control y medida de temperatura en distintos puntos de la instalación.

La reducción con benceno se efectuó en el intervalo de temperaturas de 240 a 270 °C, siendo el caudal de alimentación de benceno 0,026 moles/min. y el de nitrógeno tres veces superior. A temperaturas próximas al límite inferior se detectaban pequeñas conversiones -al cabo de una hora de reacción no eran nunca superiores al 30%- , en contrándose, además, depósitos carbonosos en las partículas sólidas. A temperaturas próximas el nivel superior ensayado, las partículas só-

lidas llegaban, en la mayoría de los casos, a recubrirse de una masa viscosa de color pardo.

Se realizaron 9 experimentos para conocer las posibilidades de reducción mediante acetona; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 16. De ellos puede deducirse que el método puede ser utilizado, si bien presenta lagunas importantes, entre las que destacan:

- Márgenes muy estrictos en las variables que intervienen. Así, elevando la temperatura, aumentando el tiempo de reacción o el caudal de acetona se producen depósitos de carbón en las partículas. Disminuyendo la temperatura la acetona llega a condensar en las partículas, no consiguiéndose su eliminación sin la formación de carbón. Disminuyendo el caudal de acetona o el tiempo de reacción el rendimiento de la misma disminuye muy sensiblemente.
- En las condiciones óptimas de operación los rendimientos obtenidos son relativamente bajos.

A la vista de los resultados obtenidos en la reducción con acetona, se estudió la posibilidad de reducción por descomposición térmica.

TABLA 16.- Experimentos realizados para la reducción con acetona.

Exp	T °C	Q <sub>acetona</sub> (mol/min)	Q <sub>nitrog.</sub> (mol/min)	t (min)	X <sub>T</sub>
R-1	77	0,013	0,130	60	0,46*
R-2	71	0,013	0,130	60	0,48
R-3	66	0,013	0,130	60	0,42**
R-4	71	0,025	0,250	60	0,46*
R-5	71	0,013	0,130	60	0,47
R-6	71	0,002	0,020	60	0,40
R-7	71	0,013	0,130	30	0,25
R-8	71	0,013	0,130	60	0,48
R-9	71	0,013	0,130	120	0,48*

## OBSERVACIONES:

- Las conversiones señaladas con \* eran de difícil determinación debido a la existencia de depósitos carbonosos en las muestras.
- En las señaladas con \*\* se partía de muestras empapadas en acetona por lo que se sometieron a una corriente de nitrógeno a 65 °C durante 30 min, formandose depósitos de carbón.

#### 5.1.2.1.2.- Descomposición térmica

Los experimentos preliminares sobre la descomposición térmica demostraron que este método es satisfactorio para transformar el cloruro cúprico impregnado en cloruro cuproso, por lo que se realizó un estudio sobre la cinética de la descomposición que se describe en el apartado 6.

En el presente apartado se describirá únicamente, el método seguido y las condiciones en las que se realizó la reducción de la cantidad suficiente de cloruro cúprico, para poder llevar a cabo el estudio cinético de la reacción de cloro con cloruro cuproso impregnado en alúmina.

El sistema de reacción quedó descrito en el apartado 2.2 y la forma de llevarla a cabo se describe en el 3.3.2. Las condiciones de operación fueron:

Temperatura:	370 °C
Velocidad lineal de nitrógeno:	0,80 cm/seg
Radio de partícula:	0,0812 cm
Tiempo de reacción:	2 horas

Los análisis de las muestras realizadas según los descrito en 3.1.1., permiten determinar la conversión, definida como:

$$X_T = \frac{\text{n}^\circ \text{de moles de CuCl obtenido por reacción}}{\text{n}^\circ \text{de moles de CuCl}_2 \text{ iniciales.}} \quad (58)$$



La conversión resultó ser del 79%.

Posteriormente, con el fin de obtener diversos tamaños de partícula, se trituraron y tamizaron gran parte de las partículas ya reducidas. De los distintos tamaños obtenidos se determinaron las conversiones, siendo idénticas en todos los casos a la conversión de las partículas iniciales -79%-.

Como resultado de las operaciones realizadas se obtuvieron partículas de cuatro tamaños diferentes, siendo la concentración de cloruro cuproso, en cada una de ellas, de  $7,6 \cdot 10^{-4}$  moles/g de alúmina y de cloruro cúprico  $1,9 \cdot 10^{-4}$  moles/g de alúmina. Estas partículas sirven como reactivo sólido en la reacción objeto de estudio en los próximos apartados del presente capítulo.

## 5.2.- ESTUDIO CINETICO

Las variables consideradas en el presente estudio han sido:

- Tiempo de reacción.
- Temperatura.

- Velocidad lineal de los gases.
- Diámetro de partícula sólida.
- Concentración de cloro en la corriente gaseosa.

La concentración inicial de cloruro cuproso en las partículas es de  $7,6 \cdot 10^{-4}$  moles/g de alúmina, según lo expuesto en el apartado anterior.

La conversión de cloruro cuproso en cúprico viene dada por la ecuación (53).

#### 5.2.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los estudios previos, encaminados a la determinación del intervalo de temperatura en el que la reacción podía ser estudiada, demostraron que la temperatura mínima a la que la reacción tiene lugar, de forma apreciable, es de 34 °C -a la temperatura de 30 °C, pasando una corriente de cloro sin dilución con inertes, no se detectó conversión a tiempos razonables-. La temperatura superior a la que se pueden realizar experimentos es 130 °C -a temperaturas superiores se observaban diferentes coloraciones en puntos distintos del lecho, comprobándose que estas variaciones de coloración corresponden a distintas conversiones dentro del mismo-.

Para el estudio de la variación de la velocidad de reacción con la temperatura se realizaron experimentos a seis temperaturas diferentes.

El estudio del resto de las variables se realizó a tres temperaturas 130, 75 y 34 °C.

5.2.1.1.- Estudio de la influencia de la velocidad lineal de los gases.

Se han realizado experimentos con velocidades de 4,6, 16,3 y 27,3 cm/seg. a las temperaturas de 130 y 34 °C, y cuatro experimentos, a 75 °C, en los que las velocidades lineales fueron: 4,6, 14,7, 19,0 y 27,3 cm/seg.

El resto de las variables que intervienen en el proceso se mantuvieron fijas, con los siguientes valores:

--	Radio medio de partícula: . . . . .	0,0325 cm
--	Concentración de cloro en la corriente gaseosa: . . . . .	$4,04 \cdot 10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3}$

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 17, 18 y 19.

TABLA 17.- Resultados experimentales. Parámetro  
Velocidad lineal. (T=130 °C)

Exp	I - 1	I - 2	I - 3
$U_L$ (cm/seg)	14,7	22,4	27,3
$t$ (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
2	0,35	0,32	0,33
4	0,43	0,43	0,44
6	0,45	0,46	0,46
10	0,55	0,56	0,56
20	0,70	0,73	0,72
30	--	--	0,80
40	0,90	0,91	0,90

TABLA 18.- Resultados experimentales. Parámetro:  
Velocidad lineal ( $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Exp	I - 4	I - 5	I - 6	I - 7
$U_L$ (cm/seg)	4,6	14,7	19,0	27,3
t (min)	Conversion			
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,31	0,31	0,34	0,31
10	0,43	0,43	0,43	0,43
20	0,55	0,55	0,55	0,54
40	0,71	0,80	0,69	0,69
60	0,77	0,74	0,76	0,77
80	0,88	0,87	0,88	0,87
100	0,95	0,94	0,95	0,94
120	0,97	--	0,97	0,95

TABLA 19.- Resultados experimentales. Parámetro:  
Velocidad líneal ( $T = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Exp	I - 8	I - 9	I - 10
$v_L$ (cm/seg)	14,7	22,4	27,3
$t$ (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
5	0,20	0,20	0,19
10	0,23	0,23	0,24
20	0,30	0,29	----
30	----	0,37	----
40	0,40	0,40	0,40
50	----	0,43	----
60	----	0,46	----
80	0,53	0,53	0,53
100	----	0,57	----
130	0,63	0,63	0,62
160	----	0,66	0,66
200	0,72	0,71	0,70
250	----	0,77	----

#### 5.2.1.2.- Estudio de la influencia de la temperatura de reacción

Las temperaturas a las que se han realizado los experimentos fueron: 34, 45, 54, 65, 75, 98 y 130 °C.

Las variables que se mantenían fijas, así como los valores que tomaban en estos experimentos, se expresan a continuación:

--	Velocidad lineal de los gases: . . . . .	19,0 cm/seg
--	Radio medio de partícula: . . . . .	0,0325 cm
--	Concentración de cloro en la corriente gaseosa: . . . . .	4,04.10 <sup>-6</sup> mol cm

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 20.

#### 5.2.1.3.- Estudio de la influencia del radio de partícula

Se efectuaron experimentos a 130 y 34 °C, en los que los valores del radio medio de partícula sólida eran: 0,020; 0,032 y 0,081 cm.

A 75 °C. se realizaron cuatro experimentos, siendo los valores del radio de partícula de 0,020; 0,032; 0,051 y 0,081 cm.

TABLA 20.- Resultados experimentales. Parámetro: Temperatura

Exp	I - 11	I - 12	I - 13	I - 14	I - 15	I - 16	I - 17
T °C	34	45	54	65	75	98	130
t (min)	Conversión						
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	--	--	0,26	0,28	0,17	0,25	0,32
4	--	--	0,29	--	0,25	0,32	0,43
5	0,20	0,26	--	0,34	0,31	--	--
6	--	--	0,31	--	--	0,38	0,46
10	0,23	0,30	0,37	0,40	0,43	0,47	0,56
20	0,29	0,37	0,43	0,49	0,55	0,63	0,73
30	0,37	0,43	--	0,57	0,63	--	--
40	0,40	0,49	0,57	--	0,71	0,80	0,91
50	0,43	--	--	0,67	0,76	--	--
60	0,46	0,60	--	--	0,77	0,90	--
70	--	--	0,64	--	0,85	--	--
80	0,53	0,63	0,70	0,77	0,88	0,96	--
90	--	--	--	--	0,91	--	--
100	0,57	--	--	--	0,95	--	--
110	--	0,69	0,77	--	--	--	--
120	--	--	--	0,89	0,97	--	--
130	0,63	--	0,80	--	--	--	--
150	--	0,71	--	--	--	--	--
160	0,66	--	0,89	--	--	--	--
180	--	--	--	0,79	--	--	--
200	0,71	0,78	0,91	--	--	--	--
250	0,77	0,85	--	--	--	--	--



Todos los experimentos se realizaron con un valor de la velocidad lineal de los gases de 19,0 cm/seg y concentración de cloro en los mismos de  $4,04 \cdot 10^{-6}$  moles/cm<sup>3</sup>.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 21, 22 y 23.

#### 5.2.1.4.- Estudio de la influencia de la concentración de cloro

Los experimentos realizados con objeto de determinar la influencia en la velocidad de reacción de la concentración de cloro en la corriente gaseosa alimentada, fueron realizados a las temperaturas de 130, 75 y 34 °C con una concentración de cloro del 5,10 y 20% para cada temperatura. La velocidad lineal era de 19,0 cm/seg y el radio de partícula de 0,032 cm.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en las tablas 24, 25 y 26.

#### 5.2.2.- ELECCION DE UN MODELO DE REACCION

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio cinético con pastillas puras de CuCl, se ha elegido, en principio, el mo-

TABLA 21.- Resultados experimentales. Pafametro: Radio de partícula. (T = 130 °C)

Exp	I - 18	I - 19	I - 20
R (cm)	0,020	0,032	0,050
t (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
2	0,32	0,32	0,39
4	0,44	0,43	0,43
6	0,46	0,46	0,45
10	0,56	0,56	0,55
20	0,74	0,73	0,73
40	0,92	0,91	0,91

TABLA 22.- Resultados experimentales. Parámetro:  
Radio de partícula ( $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Exp	I - 21	I - 22	I - 23	I - 24
R (cm)	0,020	0,032	0,051	0,081
t (min)	Conversión			
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,26	0,34	0,31	0,26
4	0,29	0,37	0,39	0,26
6	0,43	0,40	0,40	0,28
10	--	0,45	0,39	0,39
20	0,51	0,54	0,53	--
30	0,57	--	0,62	0,62
40	0,71	0,70	0,71	0,69
60	0,80	0,77	--	0,79
70	--	0,80	--	--
80	--	0,93	0,89	0,87
90	0,91	0,91		
110	--	0,97		
120	0,97	0,97		

TABLA 23.- Resultados experimentales. Parámetro: Rádio de partícula.  
(t = 34 °C)

Exp	I - 25	I - 26	I - 27
R (cm)	0,020	0,032	0,050
t (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
5	0,20	0,20	0,19
10	0,24	0,23	0,23
20	--	0,29	0,29
30	--	0,37	--
40	0,39	0,40	0,40
50	--	0,43	--
60	--	0,46	--
80	--	0,53	0,53
100	0,57	0,57	--
130	--	0,63	0,63
160	0,67	0,66	--
200	0,72	0,71	0,70
150	0,78	0,77	

TABLA 24.- Resultados experimentales. Parámetro: Concentración de cloro.  
(T = 130 °C)

Exp	I - 28	I - 29	I - 30
$C_{Ag} \cdot 10^6 \left( \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3} \right)$	2,02	4,04	8,10
t (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
2	0,30	0,32	0,32
4	0,38	0,43	0,42
6	0,43	0,46	0,50
8	0,50	--	0,57
10	0,53	0,56	0,62
20	0,70	0,73	0,76
30	0,79	--	0,90
40	0,86	0,91	

TABLA 25.- Resultados experimentales. Parámetro: Concentración de cloro. (T = 75 °C).

Exp	I - 31	I - 32	I - 33
$C_{Ag} \cdot 10^6 \left( \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3} \right)$	2,23	4,04	8,94
t (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
3	0,19	0,17	0,34
4	--	0,25	0,40
5	0,30	0,31	--
6	--	--	0,45
10	0,30	0,43	0,51
20	0,40	0,55	0,71
40	0,53	0,71	0,87
60	--	0,77	0,97
70	0,60	0,85	
80	--	0,88	
100	0,78	0,95	
120	--	0,97	
130	0,87		

TABLA 26.- Resultados experimentales. Parámetro:  
Concentración de cloro. (T = 34 °C).

Exp	I - 34	I - 35	I - 36
$C_{Ag} \cdot 10^6 \left( \frac{\text{moles}}{\text{cm}^3} \right)$	2,02	4,04	8,10
t (min).	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
5	0,15	0,20	0,20
10	0,19	0,23	0,23
20	0,24	0,29	0,32
30	--	0,37	--
40	0,34	0,40	0,44
50	--	0,43	--
60	--	0,46	--
80	0,46	0,53	0,58
100	--	0,57	--
130	0,55	0,63	0,70
160	--	0,66	--
200	0,62	0,71	0,83
150		0,77	

delo de Núcleo Decreciente isoterma, con la difusión en el interior de las partículas como etapa controlante, para la correlación de los resultados experimentales.

La ecuación (26) es la expresión matemática del modelo de reacción propuesto. Los pasos a seguir para correlacionar los resultados experimentales con dicha ecuación son similares a los descritos en 4.2.1.2.

La variación de  $f_D(x)$  con el tiempo, para los distintos experimentos del presente estudio cinético, se muestra en las figuras 25 a 34. Como puede observarse, el ajuste de las rectas es satisfactorio. Los valores de los parámetros que las definen -ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación- se muestran en la tabla 27.

El valor de la pendiente de las rectas corresponde, igual que en el caso de partículas de cloruro cuproso puras, al tiempo necesario para alcanzar la conversión completa  $-t_D-$ , siendo los valores de la ordenada en el origen cercanos a cero, tal como predice el modelo.



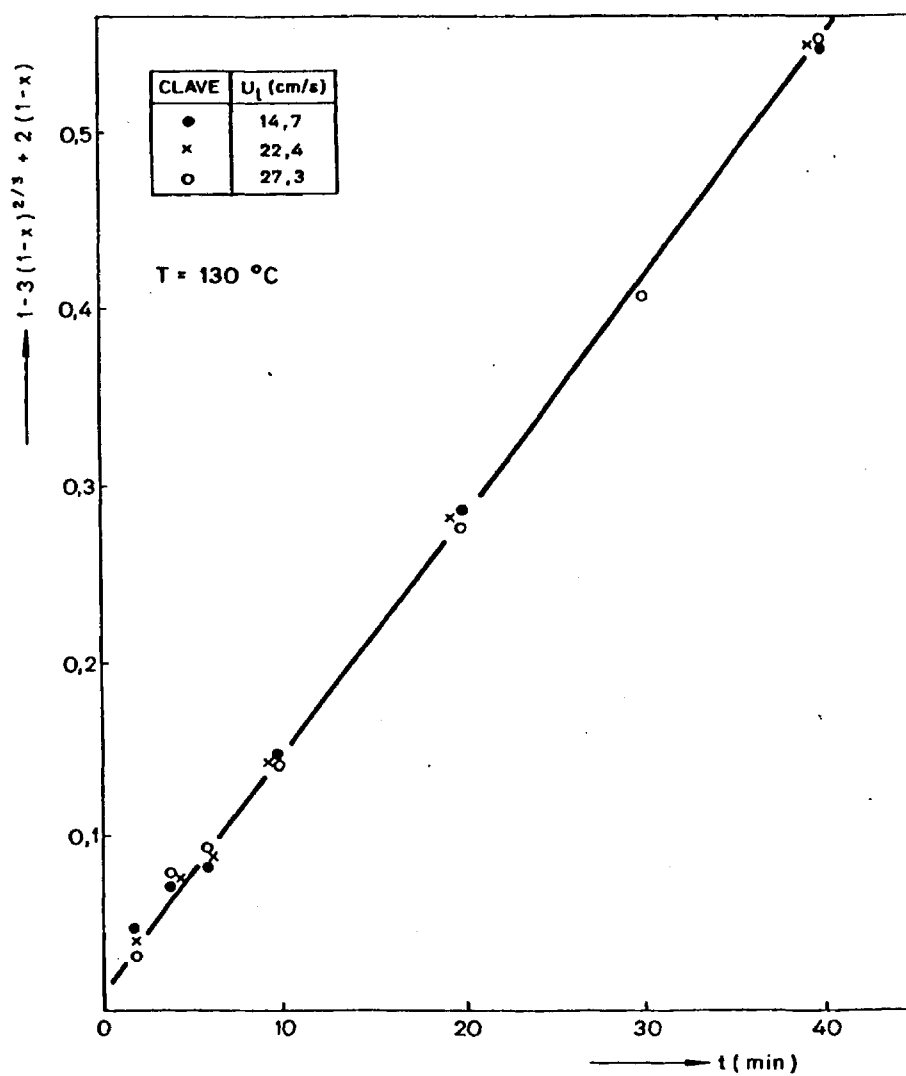


FIG. 25.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: VELOCIDAD LINEAL.

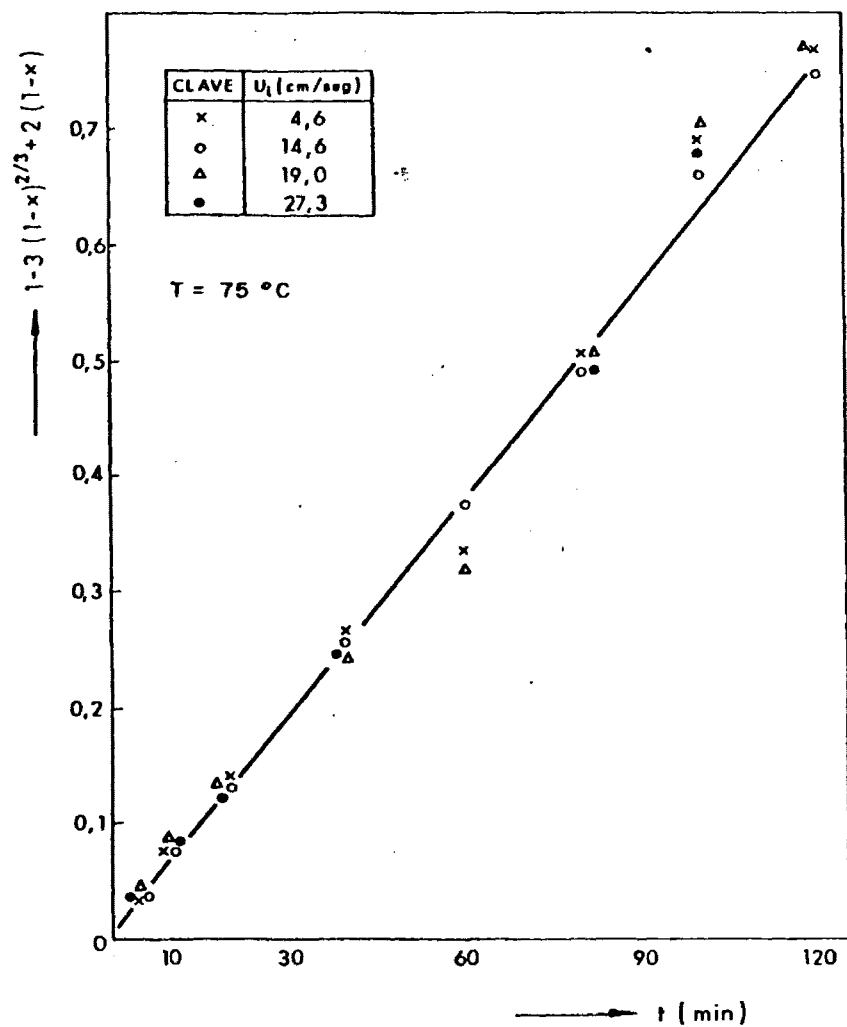


FIG. 26.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: VELOCIDAD LINEAL.

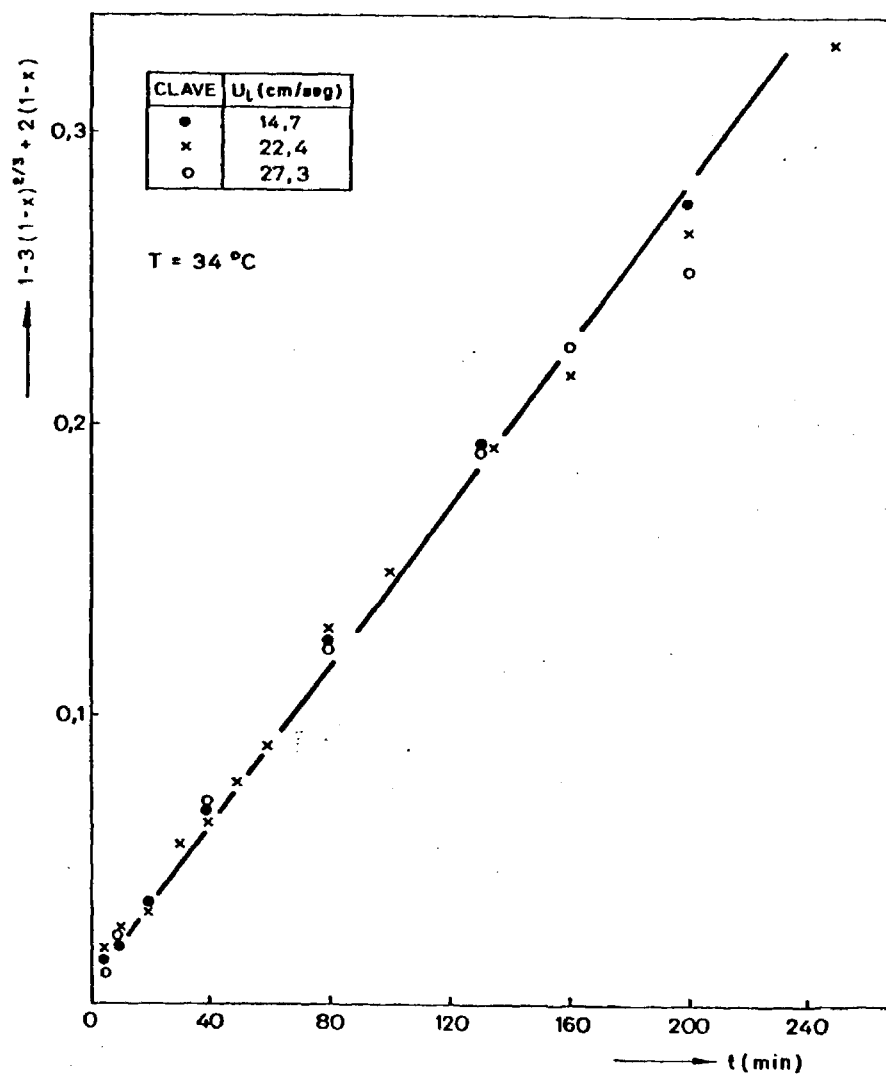


FIG. 27.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: VELOCIDAD LINEAL.

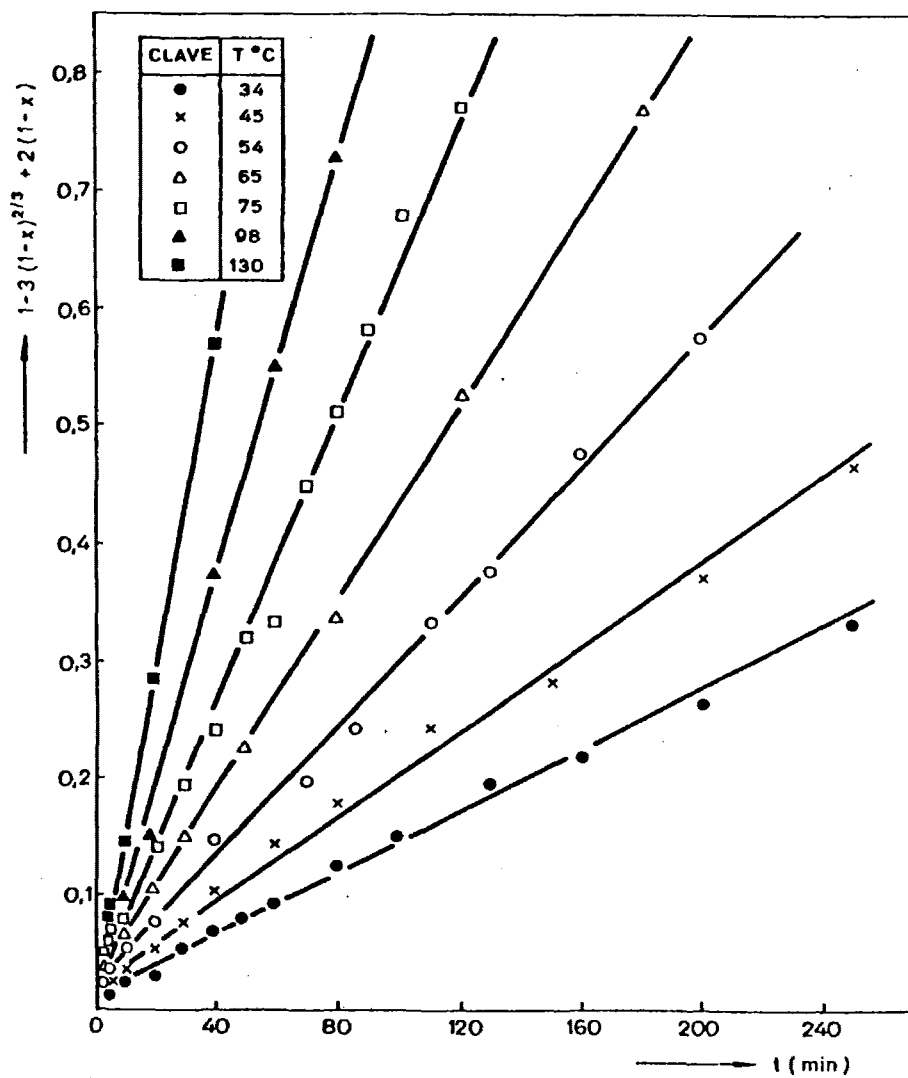


FIG. 28.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: TEMPERATURA.

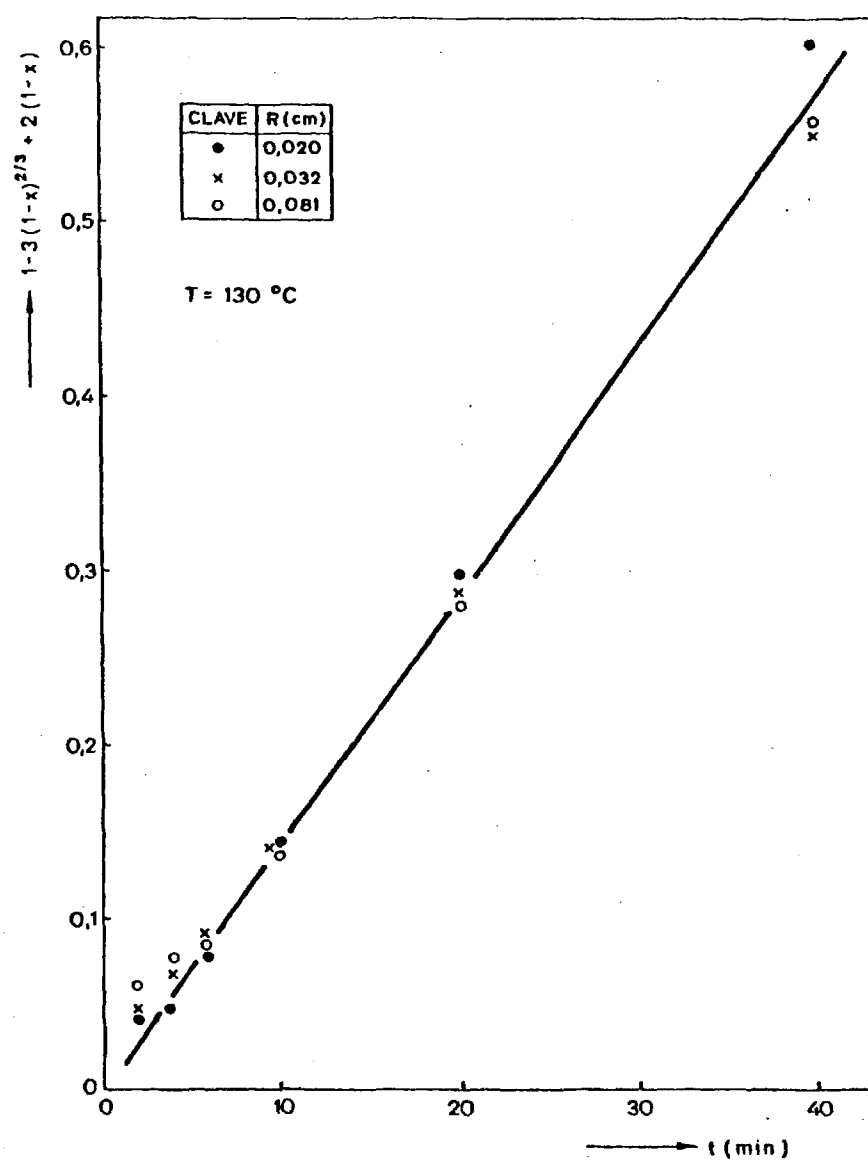


FIG. 29.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: RADIO DE PARTICULA.

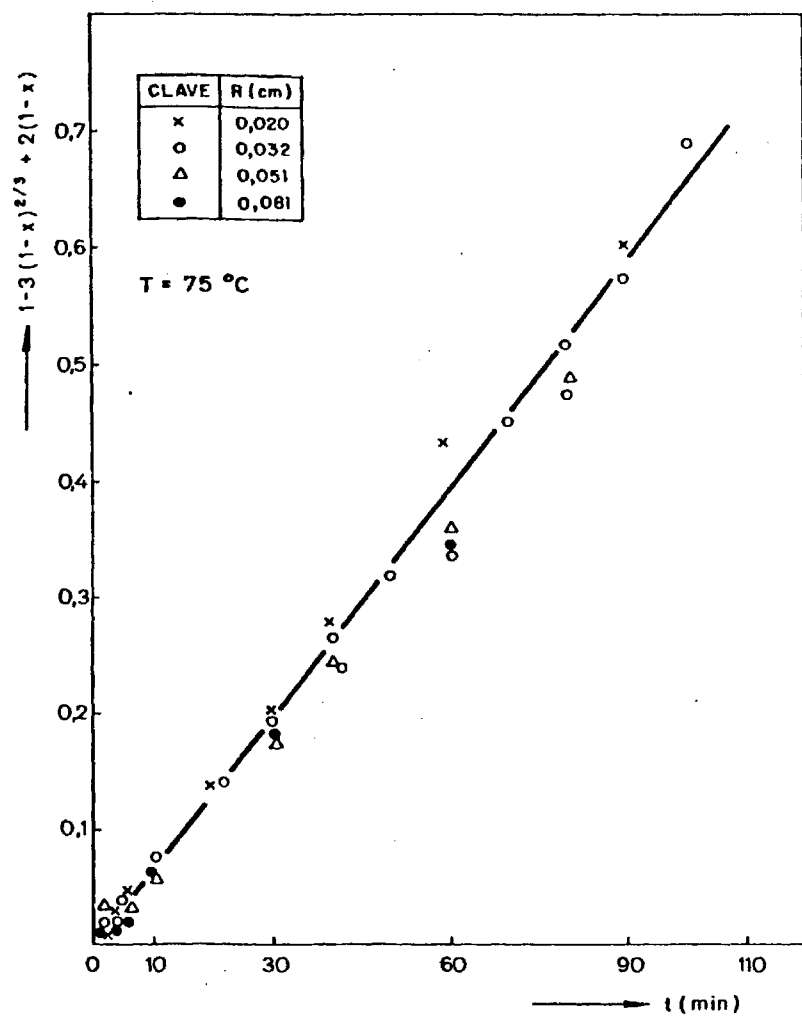


FIG. 30.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: RADIO DE PARTICULA.

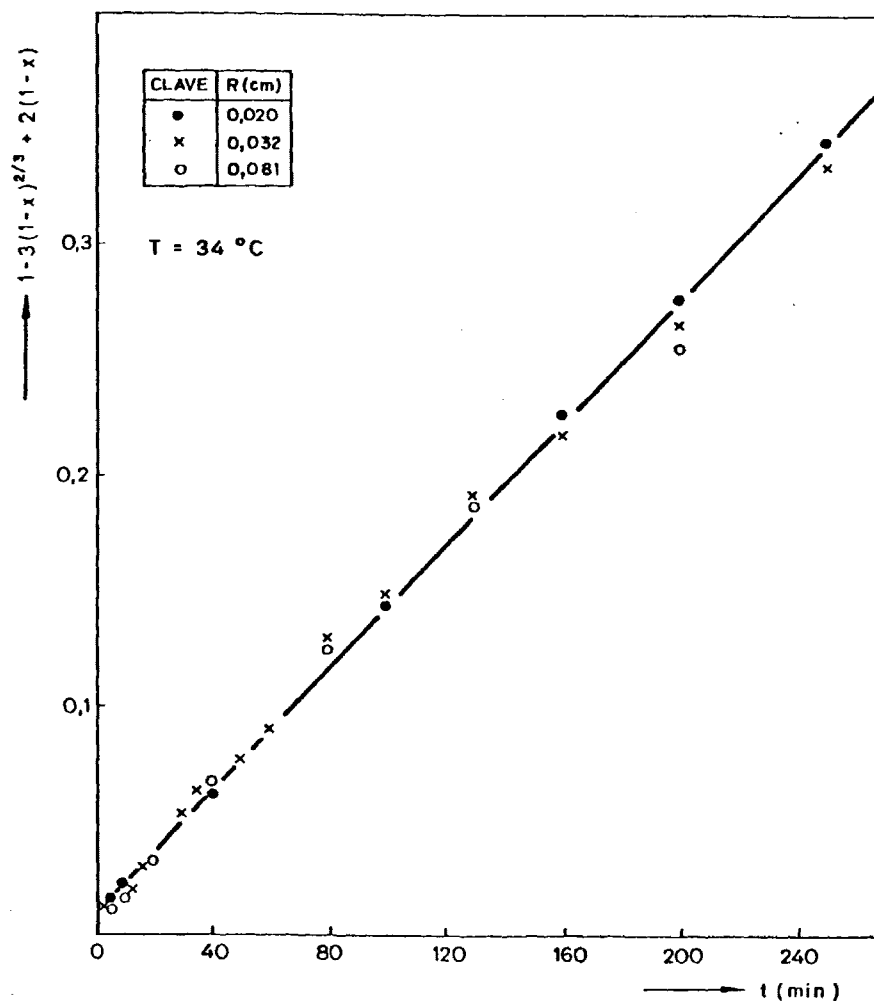


FIG. 31.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: RADIO DE PARTICULA.

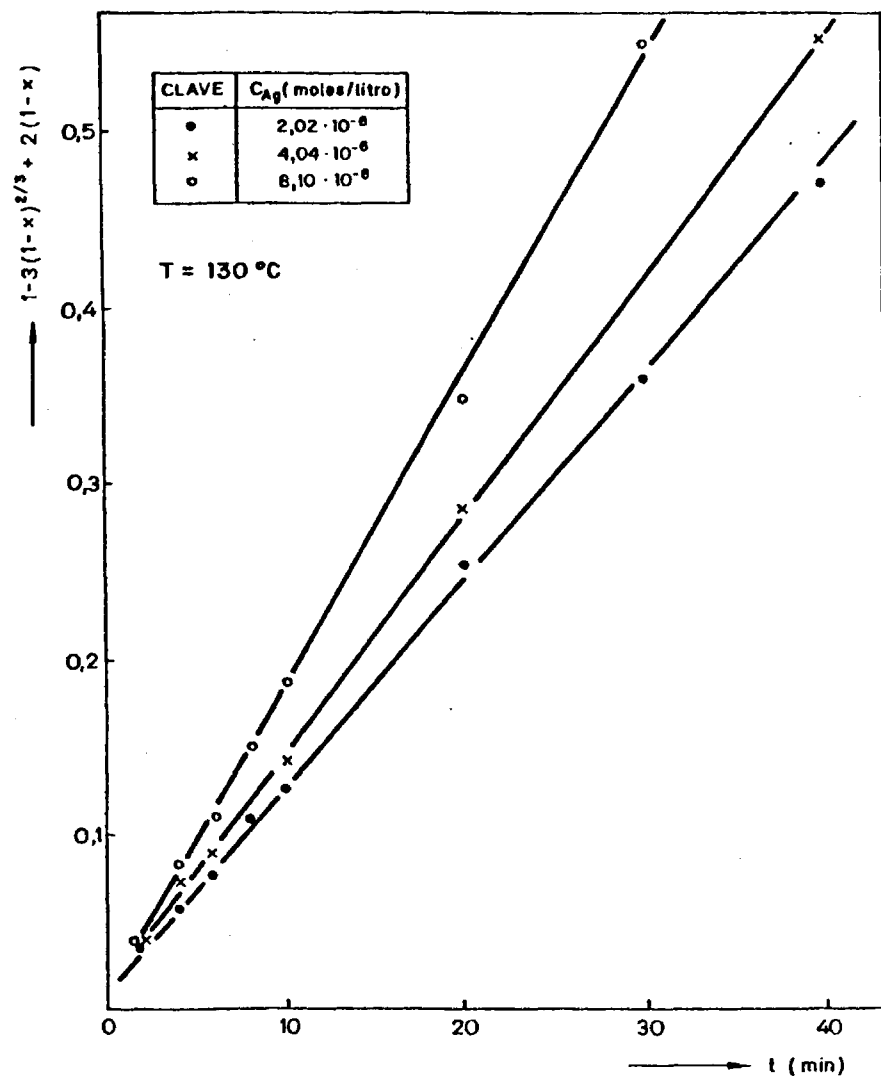


FIG. 32.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: CONCENTRACION DE CLORO



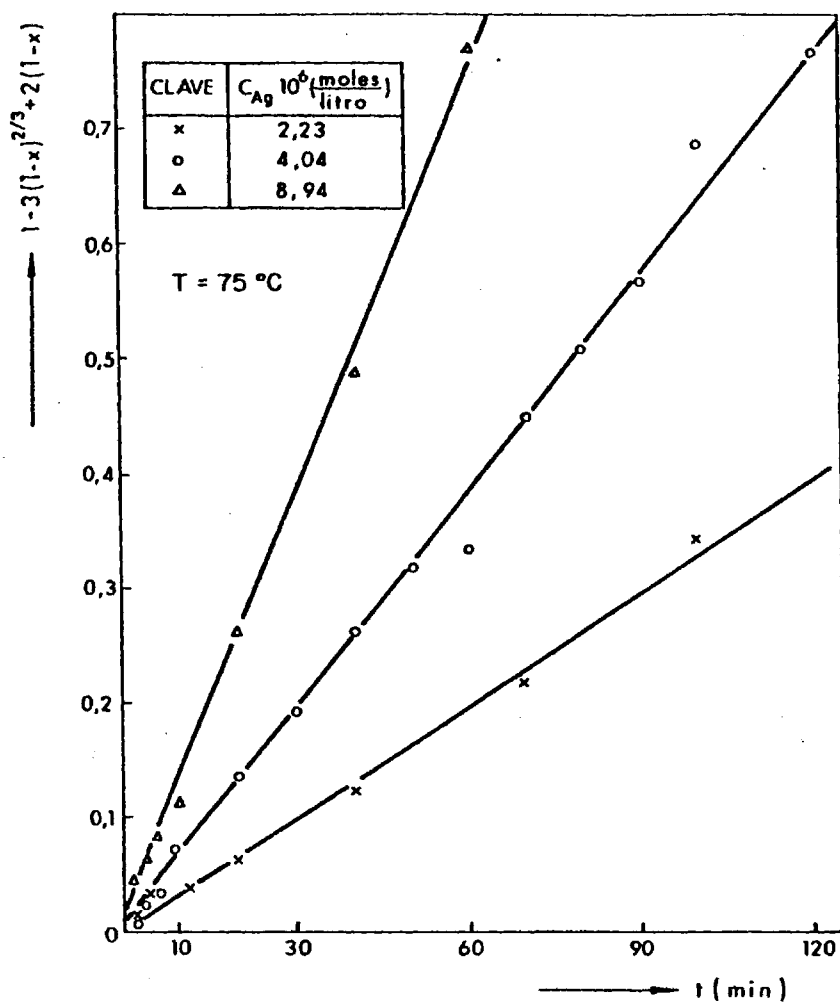


FIG. 33.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: CONCENTRACION DE CLORO.

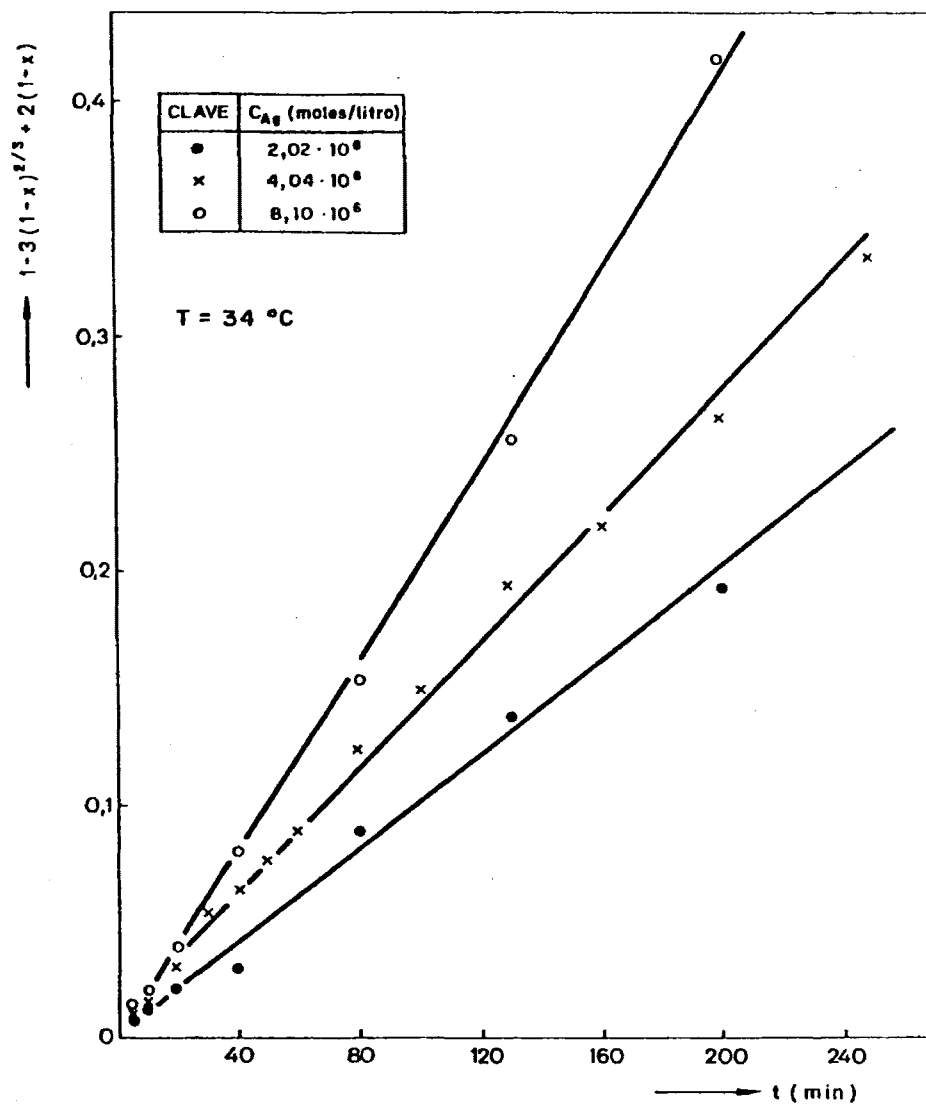


FIG. 34.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: CONCENTRACION DE CLORO.

TABLA 27.- Parámetros de las líneas de las figuras 25 a 34.

VARIABLE ESTUDIADA	T (°C)	EXP	TERMINO INDEPENDIENTE	PEND. (τD) (min)	COEFICIENTE DE CORRELACION
Velocidad lineal de los gases	130	I-1	-1,05	74,0	0,998
		I-2	-1,09	74,5	0,993
		I-3	-0,89	76,0	0,992
	75	I-4	-1,92	157,0	0,990
		I-5	-0,73	162,0	0,997
		I-6	0,25	153,5	0,994
		I-7	1,07	152,0	0,988
	34	I-8	-0,70	730,0	0,997
		I-9	-0,13	767,0	0,995
		I-10	-1,00	765,0	0,988
Temperatura	34	I-11	-0,13	767,0	0,995
	45	I-12	-1,84	586,0	0,976
	54	I-13	-5,29	344,0	0,985
	65	I-14	-5,35	240,0	0,998
	75	I-15	0,25	153,5	0,994
	98	I-16	-0,92	110,5	0,997
	130	I-17	-1,09	74,5	0,993
Radio de partícula	130	I-18	0,43	66,0	0,998
		I-19	-1,09	74,5	0,993
		I-20	-1,34	75,5	0,996
	75	I-21	0,04	147,5	0,998
		I-22	0,25	153,5	0,994
		I-23	-3,77	159,5	0,997
		I-24	-0,33	165,0	0,998
	34	I-25	-0,60	739,0	0,999
		I-26	-0,13	767,0	0,995
		I-27	-1,54	777,0	0,990
Concentración de cloro	130	I-28	-1,13	86,5	0,998
		I-29	-1,09	74,5	0,993
		I-30	0,06	55,6	0,990
	75	I-31	1,37	275,5	0,988
		I-32	0,25	153,5	0,994
		I-33	-0,74	88,0	0,997
	34	I-34	-2,50	1029,0	0,986
		I-35	-0,13	767,0	0,995
		I-36	-0,81	485,0	0,997

### 5.2.3.- DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS

La sistemática a seguir para corroborar que las diferentes variables tienen una influencia que se corresponde con la que predice el modelo, es relacionar cada una de las variables con el tiempo de conversión total. Para ello, dentro de cada serie de experimentos en los que se mantienen constantes todos los parámetros, excepto uno que es objeto de estudio, se representa  $\tau_D$  frente a los valores del parámetro estudiado, con el fin de comprobar que la relación antes citada.

#### 5.2.3.1.- Comprobación de la influencia de la velocidad lineal de los gases

Se han representado los valores del tiempo de conversión total -pendientes de las rectas de las figuras 25 a 27- frente a los valores de la velocidad lineal, a las temperaturas de operación de 130, 75 y 34 °C respectivamente. Dichas representaciones se muestran en la figura 35, en ella se observa que los tiempos de conversión total, a diferentes velocidades lineales de los gases son, para cada temperatura, prácticamente iguales. Por tanto, puede afirmarse que en los intervalos de velocidades lineales y temperatura estudiados, la primera no tiene influencia en la velocidad global del proceso y, por tanto, tampoco en el tiempo de conversión total.

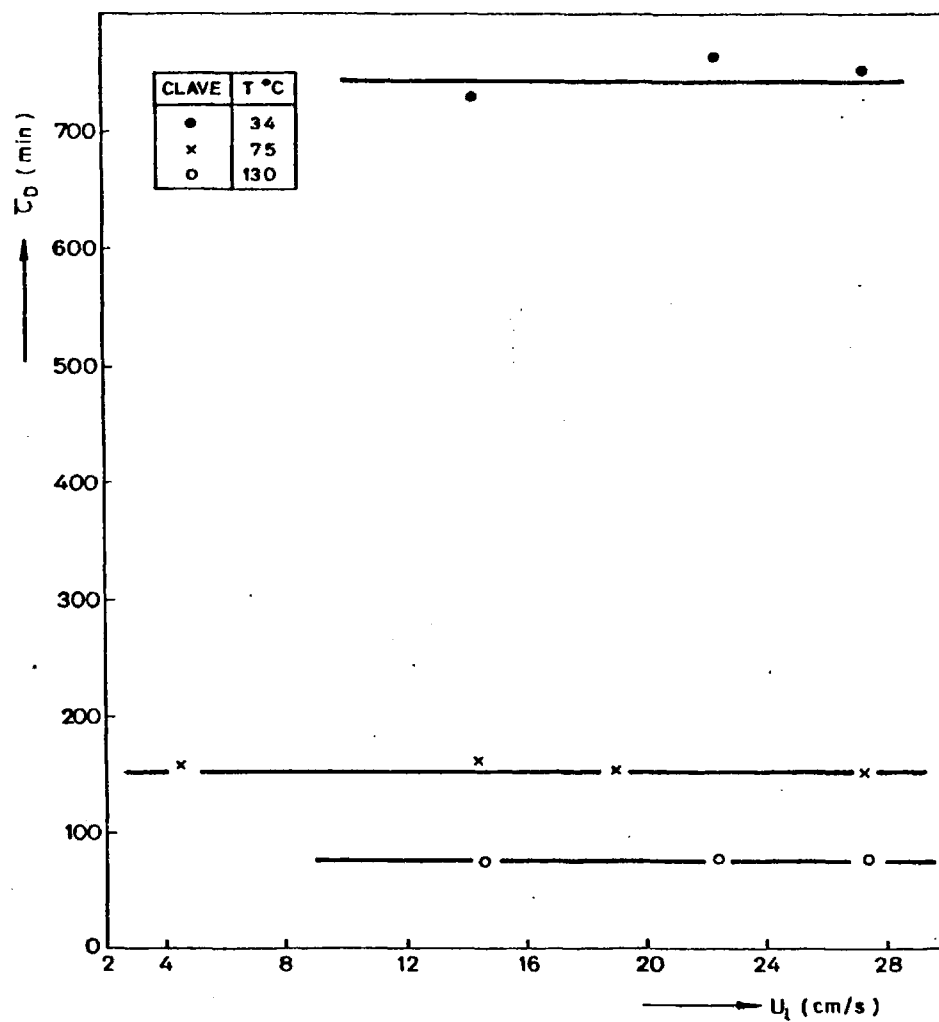


FIG. 35.- TIEMPO DE CONVERSION TOTAL vs. VELOCIDAD LINEAL.

#### 5.2.3.2.- Determinación de la influencia de la temperatura

Para determinar la influencia de la temperatura en el tiempo de conversión total, se representó, igual que en el apartado 4.3.2, el  $\ln \tau_D$  frente al inverso de la temperatura, para los experimentos I-11 a I-17, en los que la temperatura de operación, en cada uno de ellos, era diferente a las del resto. La representación se muestra en la figura 36, en ella se observan dos rectas de pendientes claramente diferentes.

En el apartado 5.2.3.5. se realizará una discusión sobre las posibles causas de diferencia de comportamiento según el intervalo de temperatura de trabajo.

#### 5.2.3.3.- Comprobación de la influencia del radio de partícula sólida

Según el modelo propuesto, la variación del tiempo de conversión total con el cuadrado del radio medio de partícula debe ser de tipo lineal, como produce la ecuación (27).

Los experimentos realizados para determinar la influencia del radio medio de partícula a tres temperaturas diferentes -130, 75 y 34 °C- demuestran que, si bien el tiempo de conversión total aumen-

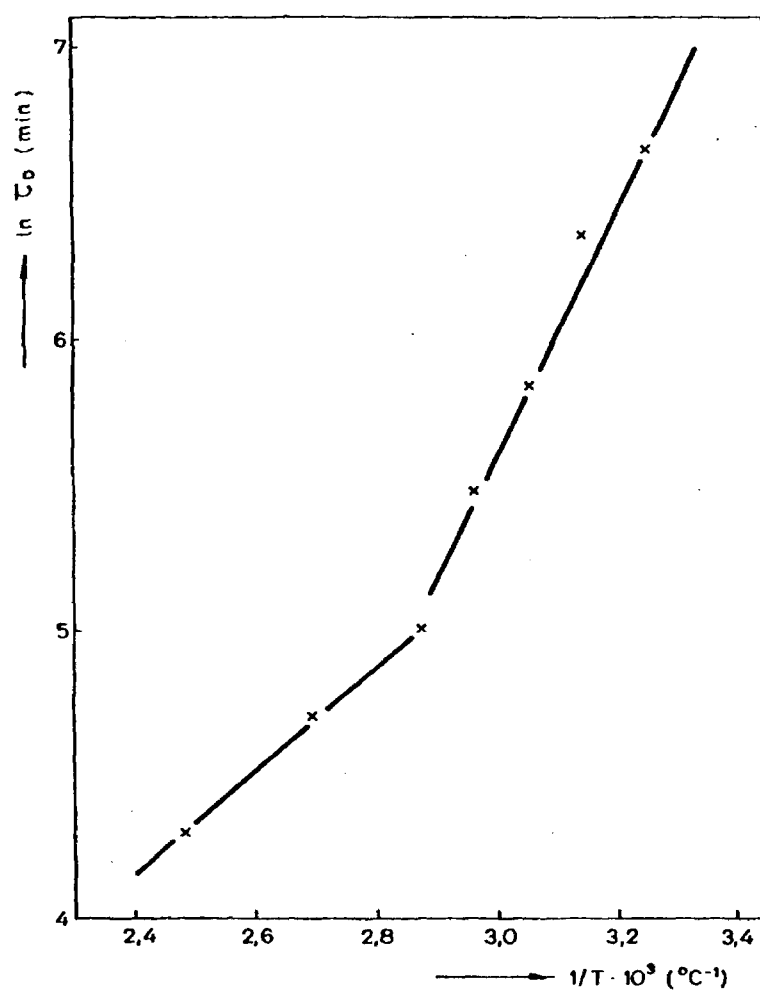


FIG. 36.- LOGARITMO DEL TIEMPO DE CONVERSION TOTAL vs. TEMPERATURA.

ta con el radio de partícula -como puede observarse en la tabla 26 que contiene los valores de los tiempos de conversión total de cada experimento-, el aumento no es proporcional al cuadrado del radio de partícula, como predice el modelo. Este hecho hace suponer que la influencia de la difusión en los poros del soporte -alúmina- es despreciable, comparada con la difusión en los poros de la película del reactivo sólido que impregna el soporte -mezcla de cloruros de cobre-, lo cual se tendrá en cuenta a la hora de determinar el verdadero coeficiente de difusión efectivo de cloro en el sistema sólido reactivo.

#### 5.2.3.4.- Comprobación de la influencia de la concentración de cloro

De la ecuación (27) se desprende que la función que relaciona el tiempo de conversión total con el inverso de concentración de cloro en la alimentación, para cada temperatura, debe ser de tipo lineal.

De los experimentos I-28 a I-30 realizados a 130 °C, I-31 a I-33 a 75 °C y I-34 a I-36 obtenidos a 34 °C, se representaron los tiempos de conversión total frente al inverso de la concentración de cloro, obteniéndose una línea recta para cada temperatura, tal como predice el modelo, que se ha representado en la figura 37.

Sin embargo, la magnitud de la variación del tiempo necesario para la conversión total con la concentración de cloro es inferior



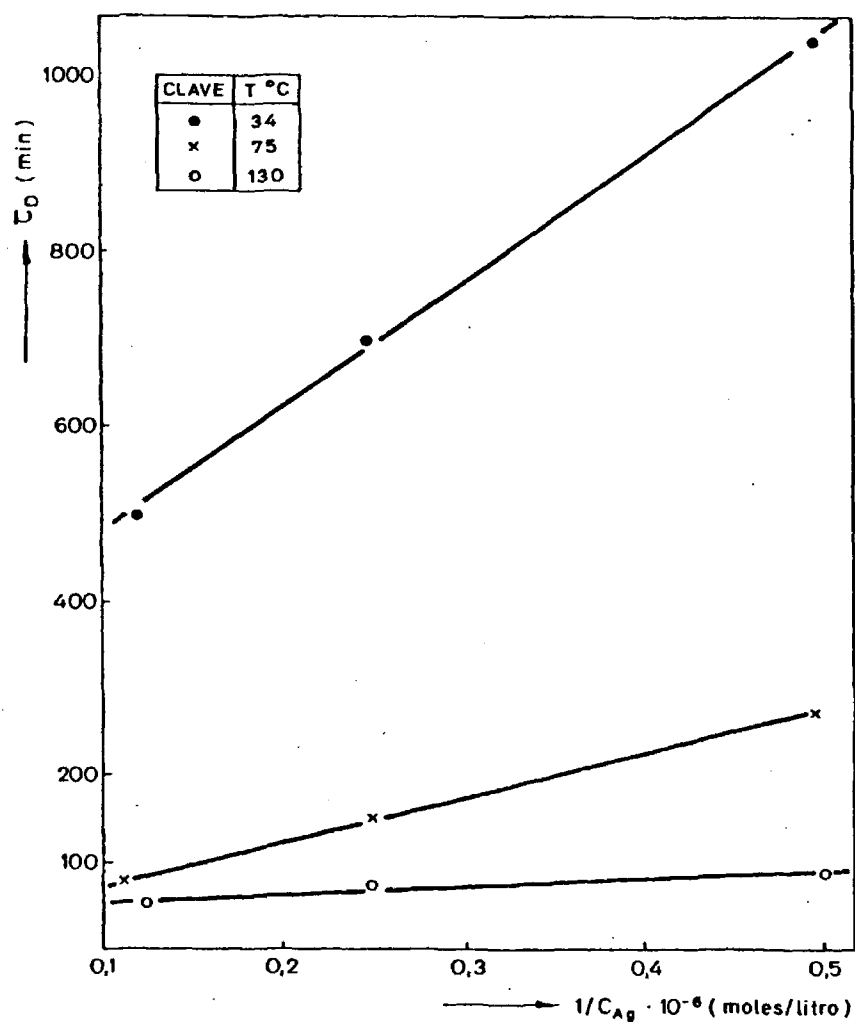


FIG. 37.- TIEMPO DE CONVERSION TOTAL vs. INVERSO DE LA CONCENTRACION DE CLORO.

a la predicha por el modelo, pues, según éste, un aumento de la concentración de cloro al doble o una disminución a la mitad, manteniendo fijas el resto de las variables, debiera producir una disminución del tiempo de conversión total a la mitad o aumento el doble, respectivamente -hechos éstos que no se cumplen experimentalmente, como puede observarse en la tabla 27, para los experimentos que se citan en este apartado-.

#### 5.2.3.3.- Estudio de las divergencias encontradas

La representación de la influencia de la temperatura en el tiempo de conversión total -fig 36- muestra la existencia de dos rectas de pendientes diferentes, lo que significa que la influencia de la temperatura es distinta según que su valor esté en el intervalo entre 34 y 75 °C o en el de 75 a 130 °C. Este hecho supone que, el coeficiente de difusión efectivo, presenta variaciones con la temperatura similares a las que presenta el tiempo de conversión total, dado que dicho coeficiente es la única variable, de las que intervienen en la ecuación (27), que presenta variación con la temperatura, dentro del intervalo de trabajo.

Se pensó, en primer lugar en la posibilidad de que el cambio en la variación del coeficiente de difusión con la temperatura fuera debido a la existencia de un nuevo reordenamiento de la estructura del sólido, a una temperatura de alrededor de 75 °C -ésta es la temperatu-

ra a la que se cortan las dos rectas antes mencionadas-. Con el fin de verificar esta hipótesis se procedió al análisis por difracción de Rayos X de una muestra de reacción realizada a 54 °C y otra muestra a 98 °C.

Para la obtención de los difractogramas se usó una radiación  $K\alpha$  de cobre filtrada con níquel. La tensión del tubo se estabilizó a 35 Kv y 20 mA. Las rendijas de divergencia, recepción y dispersión, eran de 1°, 0,2 mm y 1°, respectivamente, y la constante de tiempo de 1 seg.

El resultado de los análisis indicó que el tamaño de cristal era tan pequeño, en cualquiera de los casos, que los difractogramas correspondían a sustancias amorfas -ausencia de picos en el gráfico-.

Ante la posibilidad de que la variación de la estructura sólida con la temperatura fuera reversible, por lo que solamente podría detectarse manteniendo las muestras durante el análisis a la temperatura en que se encuentran durante la reacción, se realizaron análisis de RX en Cámara de Alta Temperatura. Los análisis se llevaron a cabo a 80, 120 y 200 °C -tanto de muestras de sólido sin reaccionar como de reaccionado a temperaturas de 54 y 98 °C- resultando difractogramas similares a los obtenidos anteriormente -correspondientes a sustancias amorfas-, con lo que se decidió que el fenómeno no puede explicarse utilizando esta técnica, pues no detecta los microcristales que componen el sólido.

Se realizaron también estudios termogravimétricos, con el fin de determinar, a partir del ATD de la muestra, la existencia de algún cambio energético en el sistema, a temperaturas próximas a 75°C, que pudiera ser explicado mediante una variación de la estructura sólida.

Las muestras a analizar mediante esta técnica fueron similares a las utilizadas en los análisis por refracción de Rayos X. La velocidad de calefacción fue de 6 °C/min y las atmósferas utilizadas, aire seco y nitrógeno, para cada una de las muestras, con un caudal de 1,1 cm<sup>3</sup>/seg, tanto para los análisis en atmósfera de aire como para los de atmósfera de nitrógeno.

En todos los termogramas se observó una pérdida de peso endotérmica, que comenzaba alrededor de 70 °C y alcanzaba su velocidad máxima alrededor de 80 °C. La pérdida era muy superior en las muestras de reacción a 34 °C que en las otras dos muestras analizadas.

No se observaron diferencias apreciables en los termogramas que se realizaban en atmósferas diferentes -aire seco o nitrógeno-.

Estos hechos indujeron a pensar que el fenómeno correspondía a una pérdida de agua adsorbida en el sólido, de forma que las muestras expuestas a la humedad ambiental durante cortos periodos de tiempo, partículas sin reaccionar, o aquellas expuestas durante largo tiempo pero a temperaturas superiores a la mínima necesaria para la desorción del agua -muestras de reacción a 98 °C- presentaban una pérdida de

peso muy pequeña, comparada con la que presentaban las muestras de reacción a temperaturas a las que la adsorción de agua es posible -muestras de reacción a 65 °C-. Por tanto, el cambio en la magnitud de la variación del coeficiente de difusión con la temperatura podría ser debido a la adsorción de agua en el sólido, a temperaturas inferiores a 75 °C, y la ausencia de ésta a temperaturas superiores a dicho límite.

Con el fin de comprobar la veracidad de esta hipótesis, se realizaron experimentos utilizando aire seco como gas inerte, para disminuir la presión parcial de cloro reaccionante, de esta forma se evitaría la adsorción de agua a temperaturas inferiores a 75 °C y la variación del coeficiente de difusión con la temperatura se ajustaría a una sola expresión en todo el intervalo de temperatura. Los experimentos realizados y resultados obtenidos se expresan en el siguiente apartado.

Las desviaciones, respecto a lo que predice el modelo, de las influencias del radio de partícula y concentración de cloro en la corriente gaseosa, se tendrá en cuenta en el cálculo del coeficiente de difusión efectivo.

### 5.3.- ESTUDIO CINETICO UTILIZANDO AIRE SECO COMO GAS INERTE

Este estudio tiene como objeto determinar si la hipótesis planteada en el apartado 5.2.3.4 se corresponden con la realidad.

El equipo y procedimiento experimental y el método de análisis son idénticos a los utilizados en el apartado 5.2, con la diferencia de que en los experimentos descritos anteriormente el aire utilizado era atmosférico, y en los que se describen a continuación, el aire utilizado es sintético y libre de humedad.

#### 5.3.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se realizaron, en primer lugar, experimentos a cuatro temperaturas diferentes -34, 45, 75 y 130 °C- manteniendo las demás variables que influyen en el proceso constantes y con valores iguales a los expresados en el apartado 5.2.1.2.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 28.

Posteriormente, se realizaron experimentos a 45 °C, variando la velocidad lineal de los gases, el radio de partícula y la concentración de cloro, para determinar si la influencia de estas magnitudes es similar a la que se obtenía con aire húmedo.

TABLA 28.- Resultados experimentales. Parámetro  
Temperatura

Exp	I - 37	I - 38	I - 39	I - 40
T °C	34	45	75	130
t (min)	Conversión			
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,19	0,20	--	0,30
4	--	--	--	0,40
5	0,20	0,24	0,35	--
6	--	--	--	0,46
10	0,29	0,30	0,43	0,57
20	0,39	0,43	0,55	0,73
40	0,52	0,57	0,70	0,91
60	--	--	0,76	
80	0,96	0,74	0,89	
100	--	--	0,95	
120	0,80	0,85		
150	0,83	0,92		

Los resultados obtenidos en los experimentos en que se variaba la velocidad lineal de los gases se muestran en la tabla 29, así como los valores de la velocidad lineal para cada experimento. Los valores del resto de las variables son iguales a los de los experimentos I-1 a I-3.

Los experimentos en los que se variaba el radio de partícula fueron tres, los valores que tomaba el mismo se muestran en la tabla 30, así como los resultados obtenidos. Las variables que se fijaron fueron la velocidad lineal de los gases  $-19,0 \text{ cm/seg}$  y la concentración de cloro en los mismos  $-4,04 \cdot 10^{-6} \text{ moles/cm}^3$ .

Finalmente, se realizaron tres experimentos con una concentración de cloro en los gases de 5, 10 y 20%, manteniendo los valores de la velocidad lineal y del radio de partícula iguales a  $19,0 \text{ cm/seg}$  y  $0,032 \text{ cm}$  respectivamente. Los resultados se expresan en la tabla 31.

#### 5.3.2.- DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS

Con el fin de determinar si los resultados experimentales se ajustan al Modelo de Núcleo Decreciente, siendo la etapa controlante la difusión en el interior de la partícula sólida, se calculó  $f_D(X)$  de los experimentos I-37 a I-42, representando posteriormente  $f_D(X)$  frente al tiempo, lo que se muestra en las figuras 38 a 41.



TABLA 29.- Resultados experimentales. Parámetro: Velocidad lineal de los gases ( $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Exp	I - 41	I - 42	I - 43
$U_L$ (cm/sq)	14,7	22,4	27,3
t (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
2,5	0,19	0,20	0,20
5	0,25	0,24	0,24
10	0,30	0,30	0,30
20	0,43	0,43	0,44
40	0,57	0,57	0,56
60	--	--	0,66
80	0,74	0,74	0,74
100	0,81	--	0,80
120	0,85	0,85	
150	--	0,92	

TABLA 30.- Resultados experimentales. Parámetro: Radio de partícula. (T = 45 °C)

Exp	I - 44	I - 45	I - 46
R (cm)	0,020	0,032	0,081
t (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
2,5	0,20	0,20	0,20
5	0,24	0,24	0,23
10	0,32	0,30	0,32
20	0,43	0,43	0,44
40	0,58	0,57	0,59
80	0,74	0,74	0,75
120	0,85	0,85	0,85
150	0,91	0,92	0,91

TABLA 31.- Resultados experimentales. Parámetro  
Concentración de cloro. (T = 45 °C)

Exp.	I - 47	I - 48	I - 49
$C_{Ag} \cdot 10^6 \left( \frac{\text{moles}}{\text{litro}} \right)$	2,02	4,04	8,10
t (min)	Conversión		
0	0,00	0,00	0,00
2,5	0,15	0,20	0,25
5	0,20	0,24	0,27
10	0,28	0,30	0,37
20	0,39	0,43	0,50
40	0,52	0,57	0,65
60	0,61	--	0,75
80	0,68	0,74	0,83
100	0,74	--	0,89
120	--	0,85	
130	0,81	--	
150	--	0,92	

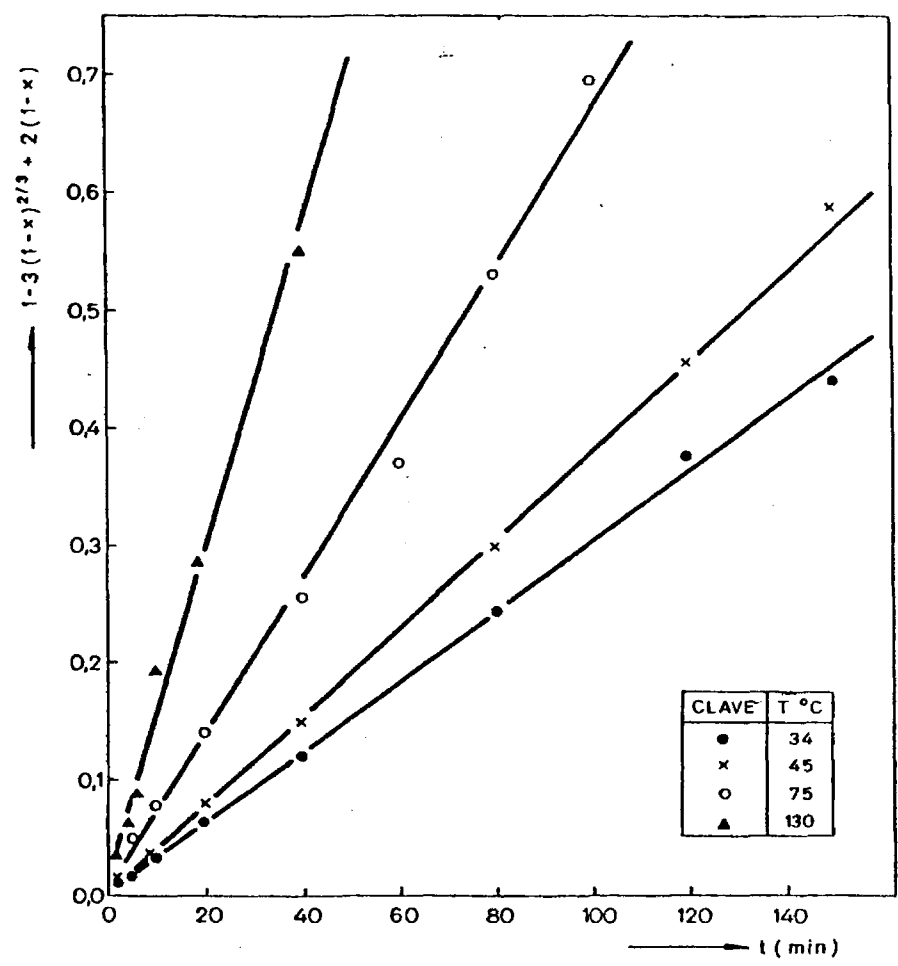


FIG. 38.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO,  
PARAMETRO: TEMPERATURA.

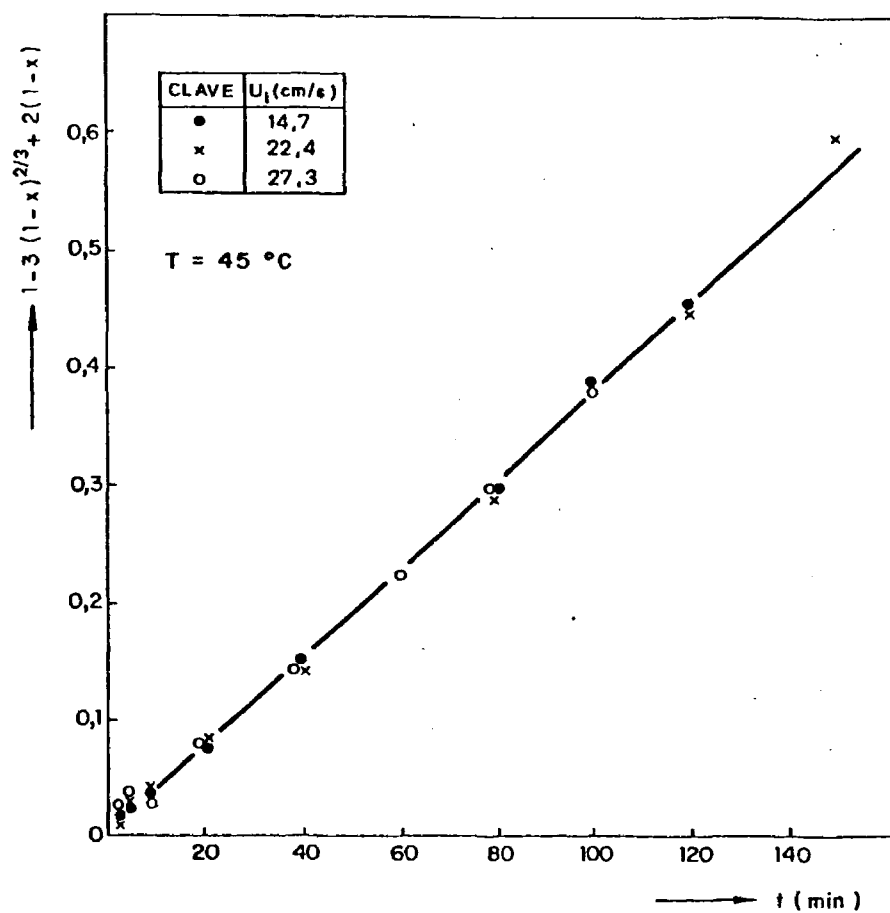


FIG. 39.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO,  
PARAMETRO: VELOCIDAD LINEAL.

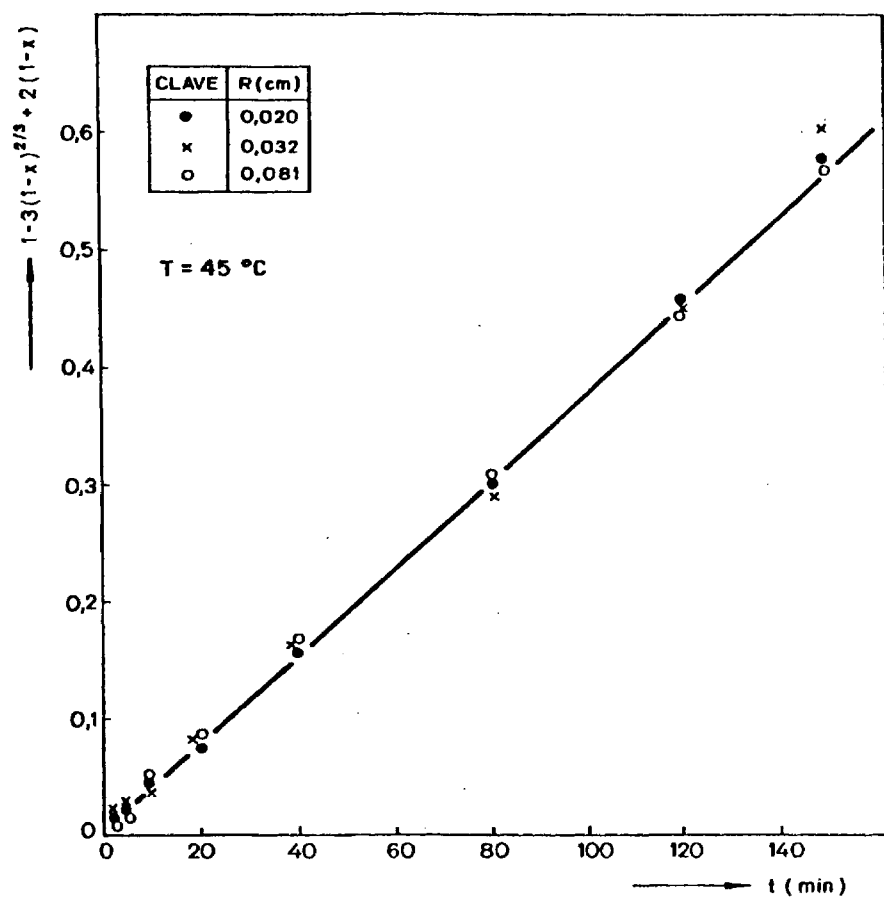


FIG. 40.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: RADIO DE PARTICULA.

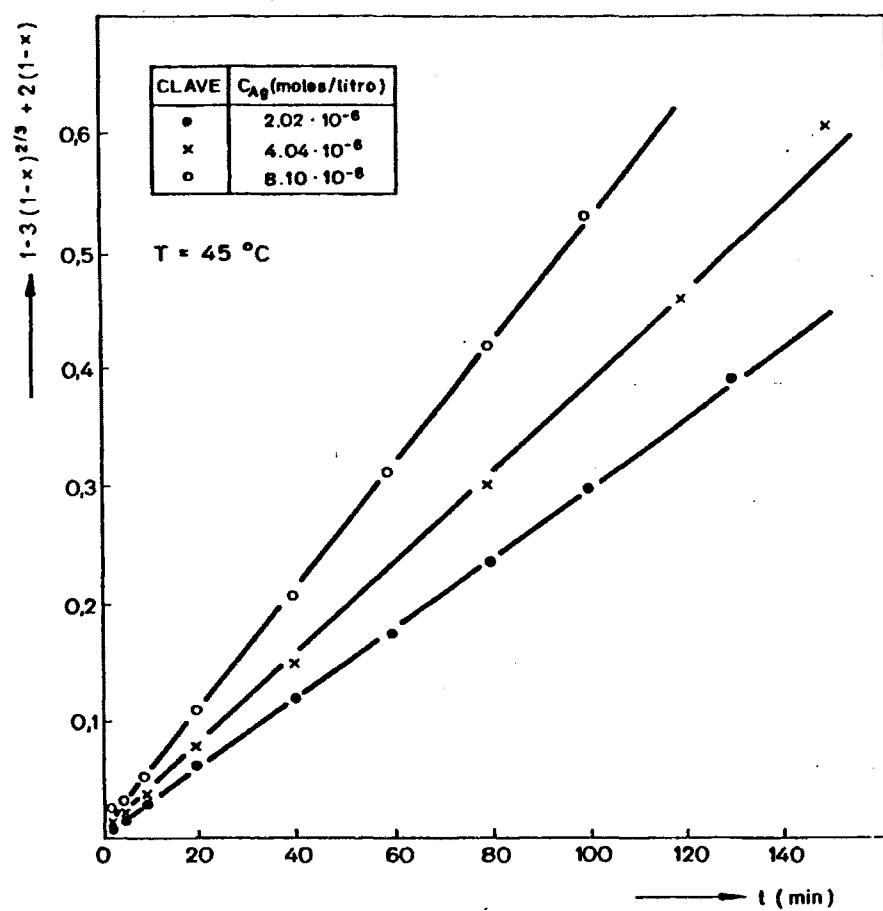


FIG. 41.- FUNCION DE LA CONVERSION vs. TIEMPO.  
PARAMETRO: CONCENTRACION DE CLORO.

Los valores de los parámetros que definen cada una de las rectas -ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación- se expresan en la tabla 32, observándose que el ajuste es satisfactorio, por lo que puede afirmarse que el modelo elegido puede ser utilizado para describir el proceso dentro de los intervalos de las variables utilizadas.

Respecto a las influencias de las diferentes variables que intervienen en el proceso, se determinaron -igual que en el apartado 5.2.3- representando los tiempos de conversión total frente a los valores de cada variable, en aquellos experimentos en los que el resto de los parámetros se mantienen constantes.

Así, como puede observarse, el valor del tiempo de conversión total -y por tanto la velocidad del proceso global- es independiente de la velocidad lineal de los gases dentro del intervalo estudiado.

La influencia del radio medio de partícula no concuerda con lo que predice el modelo, igual que ocurre en los experimentos I-18 a I-27-, siendo la variación del tiempo de conversión total independiente del radio de partícula sólida.

La variación del tiempo de conversión total con el inverso de la concentración de cloro es lineal, como predice el modelo, sin embargo -de la misma forma que lo descrito en el apartado 5.2.3.3.- la magnitud de la variación es inferior a la que cabría esperar.



TABLA 32.- Parámetros de las rectas representadas en las figuras 38 a 41.

VARIABLE ESTUDIADA	EXP.	TERMINO INDEPEND.	PEND. ( $\tau_D$ ) (min)	COEFICIENTE DE CORRELACION
Temperatura	I-37	-1,54	347,5	0,994
	I-38	-0,78	255,0	0,990
	I-39	0,96	149,5	0,980
	I-40	-0,70	73,5	0,998
Velocidad lineal	I-41	-0,27	263,0	0,999
	I-42	-0,78	255,0	0,990
	I-43	-0,50	259,0	0,990
Radio de partícula	I-44	-0,41	263,0	0,989
	I-45	-0,78	255,0	0,990
	I-46	-1,92	271,0	0,990
Concentra. de cloro.	I-47	-0,16	336,0	0,999
	I-48	-0,78	255,0	0,990
	I-49	-0,72	192,0	0,989

Representando el tiempo de conversión total frente al inverso de la temperatura -figura 42- se obtiene una única línea recta en todo el intervalo de temperatura estudiado. El valor de la pendiente de dicha recta  $-1955\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ség-}$  es similar al de la pendiente de la recta que corresponde al intervalo de temperatura entre  $75$  y  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y que se representa en la figura 36  $-1800\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{seg-}$ . En consecuencia, la hipótesis de que la humedad de las partículas influye en la variación del coeficiente de difusión efectivo con la temperatura, puede considerarse confirmada.

#### 5.4.- CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO Y SU VARIACION CON LA TEMPERATURA

El coeficiente de difusión efectivo puede determinarse para cada experimento -de la misma forma que lo descrito en 4.2.2.5.- sin más que despejar dicho coeficiente de la ec. (27) y sustituir los parámetros que intervienen en la ecuación resultante, de los que el tiempo de conversión total se ha determinado experimentalmente y los parámetros restantes se han fijado con anterioridad. Los valores del coeficiente de difusión, así como los de los parámetros necesarios para su cálculo, se expresan en la tabla 33. El valor de la densidad molar del sólido es, para todos los casos,  $5,46.10^{-4}\text{ moles}/\text{cm}^3$  y el coeficiente estequiométrico,  $b$ , vale 2.

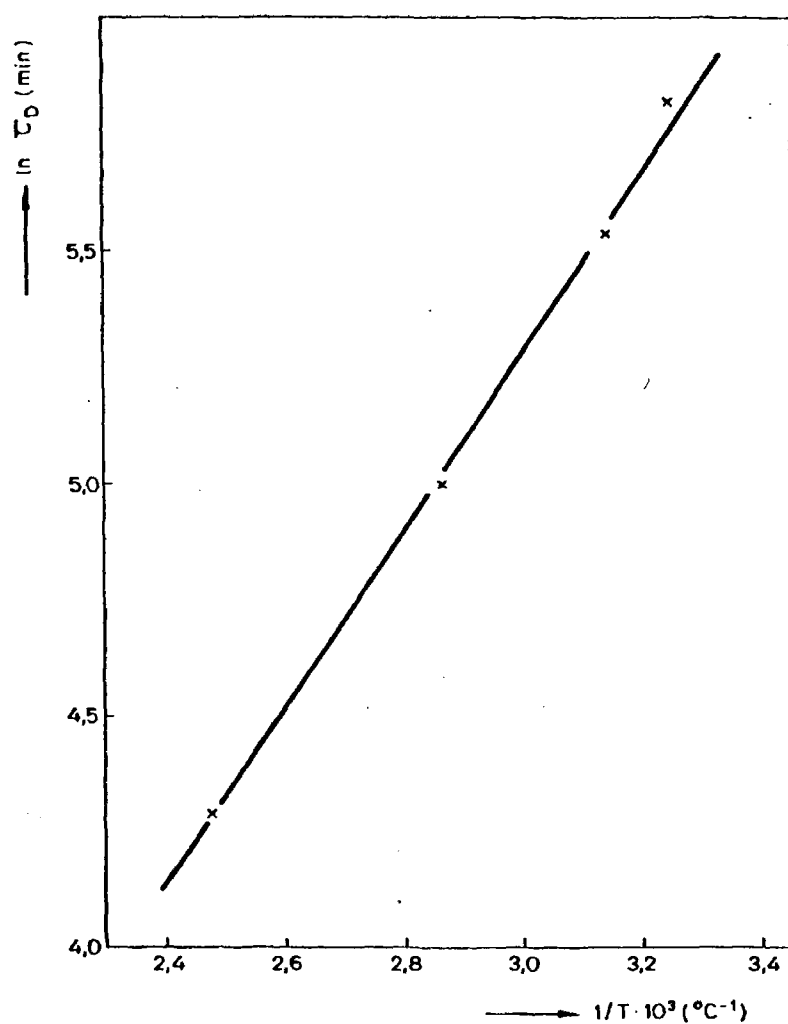


FIG. 42.- LOGARITMO DEL TIEMPO DE CONVERSION TOTAL vs. INVERSO DE LA TEMPERATURA.

TABLA 33.- Valores del coeficiente de difusión efectivo y parámetros necesarios para su calculo.

	Exp	T °C	R(cm)	C <sub>Ag</sub> .10 <sup>6</sup> ( $\frac{\text{moles}}{\text{cm}^3}$ )	$\tau_D$ (min)	D <sub>eA</sub> .10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /seg)
EXPERIMENTOS REALIZADOS CON AIRE HUMEDO	I-1	130	0,032	4,04	74,0	2,591
	I-2	130	0,032	4,04	74,5	2,570
	I-3	130	0,032	4,04	76,0	2,523
	I-4	75	0,032	4,04	157,0	1,223
	I-5	75	0,032	4,04	162,0	1,186
	I-6	75	0,032	4,04	153,5	1,251
	I-7	75	0,032	4,04	152,0	1,263
	I-8	34	0,032	4,04	730,0	0,263
	I-9	34	0,032	4,04	767,0	0,250
	I-10	34	0,032	4,04	765,0	0,251
	I-11	34	0,032	4,04	767,0	0,250
	I-12	45	0,032	4,04	586,0	0,328
	I-13	54	0,032	4,04	344,0	0,558
	I-14	65	0,032	4,04	240,0	0,800
	I-15	75	0,032	4,04	153,5	1,251
	I-16	98	0,032	4,04	110,0	1,738
	I-17	130	0,032	4,04	74,5	2,570
	I-18	130	0,020	4,04	66,0	1,136
	I-19	130	0,032	4,04	74,5	2,570
	I-20	130	0,081	4,04	75,5	6,301
	I-21	75	0,020	4,04	147,5	0,510
	I-22	75	0,032	4,04	153,3	1,251
	I-23	75	0,051	4,04	159,5	3,059
	I-24	75	0,081	4,04	165,0	7,459
	I-25	34	0,020	4,04	739,0	0,101
	I-26	34	0,032	4,04	767,0	0,250
	I-27	34	0,081	4,04	777,0	0,584
	I-28	130	0,032	2,02	86,5	4,441
	I-29	130	0,032	4,04	74,5	2,590
	I-30	130	0,032	0,10	55,5	1,727
	I-31	75	0,032	2,23	275,5	1,390
	I-32	75	0,032	4,04	153,5	1,251
	I-33	75	0,032	3,94	88,0	1,090
	I-34	34	0,032	2,02	1029,0	0,373
	I-35	34	0,032	4,04	767,0	0,250
	I-36	34	0,032	8,10	485,0	0,200
EXPERIMENTOS REALIZADOS CON AIRE SECO	I-37	34	0,032	4,04	347,5	0,552
	I-38	45	0,032	4,04	255,0	0,753
	I-39	75	0,032	4,04	149,0	1,284
	I-40	130	0,032	4,04	73,5	2,612
	I-41	45	0,032	4,04	253,0	0,730
	I-42	45	0,032	4,04	255,0	0,753
	I-43	45	0,032	4,04	259	0,741
	I-44	45	0,032	4,04	263,0	0,285
	I-45	45	0,032	4,04	255,0	0,753
	I-46	45	0,032	4,04	271,0	4,540
	I-47	45	0,032	2,02	536,0	1,142
	I-48	45	0,032	4,04	255,0	0,753
	I-49	45	0,032	8,10	192,0	0,499

Como puede observarse en dicha tabla, para una misma temperatura, el coeficiente de difusión efectivo es diferente para los experimentos en los que se varía el diámetro de partícula, así como para los que presentan diferente concentración de cloro -tanto en aquellos en los que se utiliza aire húmedo como en los que se usa aire seco como gas inerte-. Esto es debido a que la influencia de estas dos variables, en el sistema, es diferente a los predicho por el modelo.

Representando el logaritmo neperiano del coeficiente de difusión efectivo frente al inverso de la temperatura -fig. 43-, para los diferentes radios de partícula y también para las distintas concentraciones de cloro -para lo que es necesario utilizar los valores del tiempo de conversión total, calculados en los experimentos realizados con aire seco a la temperatura de 44 °C y los experimentos realizados con aire húmedo a las temperaturas de 75 y 130 °C-, se obtienen líneas rectas de pendientes similares. Hecho que hace pensar que la influencia de la concentración de cloro y del radio de partícula, en el coeficiente de difusión calculado, es sobre el factor preexponencial, manteniéndose constante la energía de activación en todos los casos.

El coeficiente de difusión efectivo es similar al expresado por la ecuación (56), siendo el valor de los parámetros:

$$\begin{aligned} D_0 & \text{ varía entre } 0,26 \cdot 10^{-4} \text{ y } 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg} \\ E_D & = 1,00 \text{ Kcal/mol} \end{aligned} \quad (60)$$

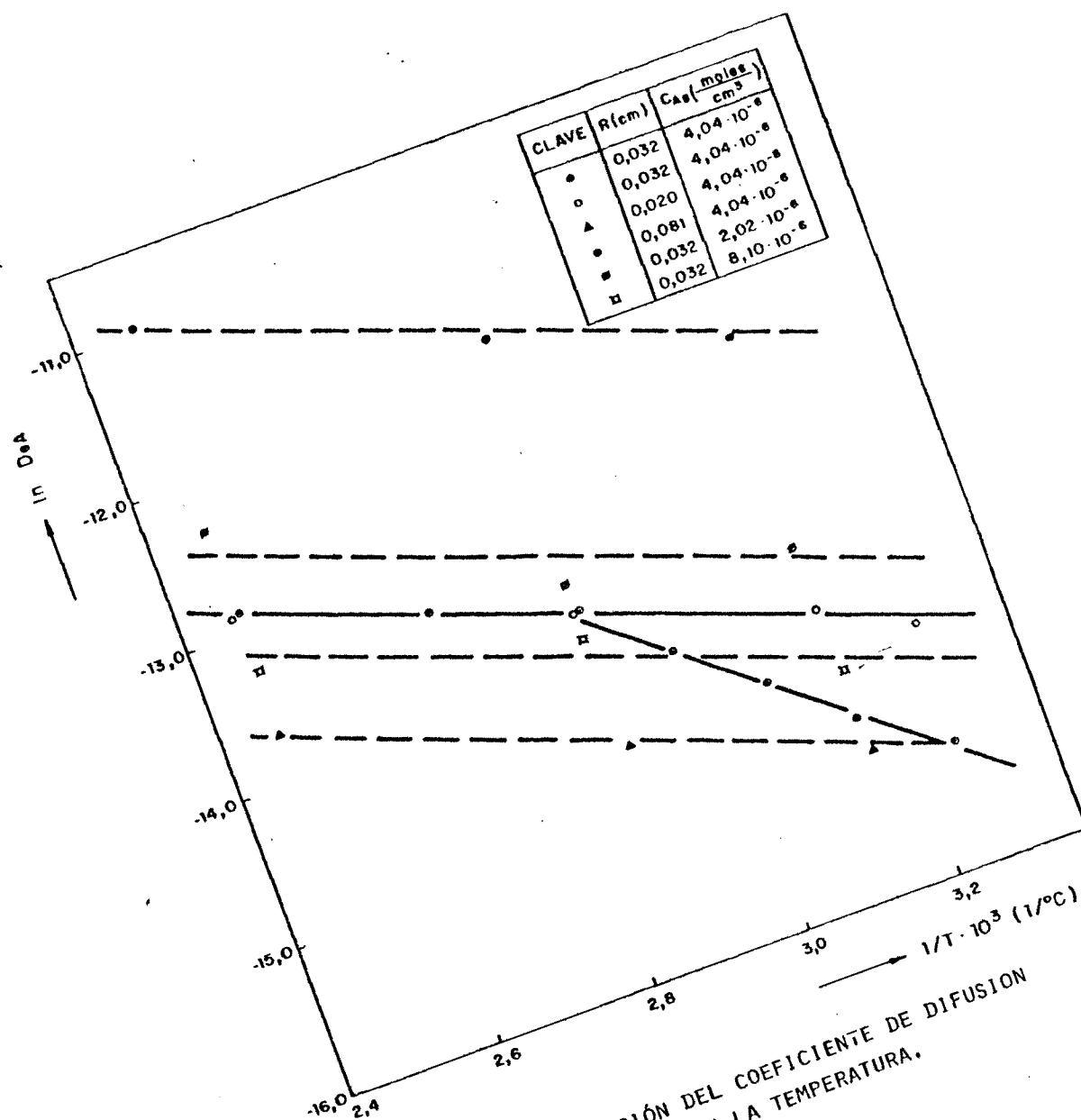


FIG. 43.- VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO CON LA TEMPERATURA.

En la misma figura 43, se representa el coeficiente de difusión efectivo para los experimentos realizados con aire húmedo, en el intervalo de temperaturas de 34 a 75 °C, donde la recta responde a una ecuación igual a la (56), siendo en este caso:

$$\begin{aligned} D_0 &= 0,22 \text{ cm}^2/\text{seg} \\ E_D &= 2,11 \text{ Kcal/mol} \end{aligned} \quad (61)$$

De todo lo expuesto, se deduce que, si bien la relación entre la conversión y el tiempo necesario para alcanzarla se ajusta, de forma aceptable, a lo establecido por el modelo elegido, no ocurre lo mismo con la influencia de las variables radio de partícula y concentración de cloro.

A partir de los valores del coeficiente de difusión efectivo y de su variación con la temperatura puede observarse que el comportamiento del sistema es similar a la difusión de gases en zeolitas (137). En ambos casos, los valores que toma el coeficiente de difusión son del orden de varias potencias de diez más pequeñas que los valores que se obtienen cuando la difusión es molecular o de Knudsen. Así mismo, la variación del coeficiente con la temperatura es exponencial en ambos tipos de sistemas, pudiendo asignarse una energía de activación al proceso difusional.

En la bibliografía consultada (137-145), acerca de la difusión en zeolitas, se acepta la no utilidad de la ley de Fick, dado que el coeficiente de difusión efectivo, obtenido a partir de los resulta-

dos experimentales, presenta una acusada variación con la concentración del gas. Con el fin de correlacionar ambas magnitudes se han propuesto diversas ecuaciones (139, 142) en las que se define un parámetro común a todas ellas, denominado coeficiente de "fricción hidrodinámica" dependiente, exclusivamente, de la temperatura.

Las similitudes entre la difusión en zeolitas y en el sistema estudiado, expuestas anteriormente, hacen pensar en la posibilidad de que el comportamiento del coeficiente de difusión respecto a la concentración sea, también, similar. No obstante, la determinación del coeficiente de fricción presenta grandes dificultades debido a que para su determinación es necesario partir de la isoterma de adsorción (139).

En cuanto a la dependencia de  $D_{eA}$  con el tamaño de partícula, no parece tener relación con la difusión en zeolitas, lo que hace pensar que la variación observada experimentalmente sea debida a la compleja geometría del sólido reaccionante.

#### 5.5.- AJUSTE DE OTROS MODELOS

A la vista de las divergencias encontradas entre los resultados experimentales y el modelo utilizado para su interpretación, se pensó en la posibilidad de aplicar otros modelos -todos ellos descritos en la Introducción-, de forma que alguno no presentara las diferencias comentadas.



De los modelos propuestos se descartan los no isoterms dado que, experimentalmente, se observó que el sistema era isoterma excepto en un corto periodo inicial.

Dentro de los modelos para el estudio en régimen isoterma, el campo queda restringido a aquellas que consideran una sola etapa como controlante del proceso global, dado que, por las características del sistema estudiado, aun admitiendo la posibilidad de control de dos etapas, el estudio por separado de cada una de ellas es inviable, ya que no se apreciaba una variación de la etapa controlante a lo largo de la reacción. Por tanto, la determinación de dos o más parámetros a partir de una sola ecuación, obviamente, es imposible.

#### 5.5.1.- CONTROL DE OTRAS ETAPAS DENTRO DEL MODELO DE NUCLEO DECRECIENTE

Ademas de la etapa de difusión interna dentro de este modelo puede ser estudiado el posible control de la difusión en la película gaseosa que rodea al sólido y el de la reacción química.

La primera posibilidad ha sido estudiada en los experimentos I-1 a I-10, observándose que la velocidad lineal de los gases no tiene influencia en la velocidad global del proceso, por lo que la resistencia de la etapa de difusión externa puede considerarse despreciable respecto a la global.

Con el fin de determinar el posible control de la etapa de reacción química, se presentaron los valores de  $f_R(x)$  frente al tiempo para los distintos experimentos.

El ajuste por regresión lineal presenta unos coeficientes de correlación entre 0,92 y 0,94. Estos valores son muy bajos comparados con los que se muestran en la tabla 27 para el control de la difusión interna.

Por otra parte, los valores de la ordenada en el origen varían entre -49 y -6 en discrepancia con lo que predice el modelo -ordenada en el origen igual a cero-.

En la figura 44 se representa  $f_R(x)$  frente al tiempo para uno de los experimentos, como puede observarse la representación difiere sensiblemente de una línea recta.

Todo lo expuesto, permite considerar que el modelo no es útil para la interpretación de los resultados experimentales.

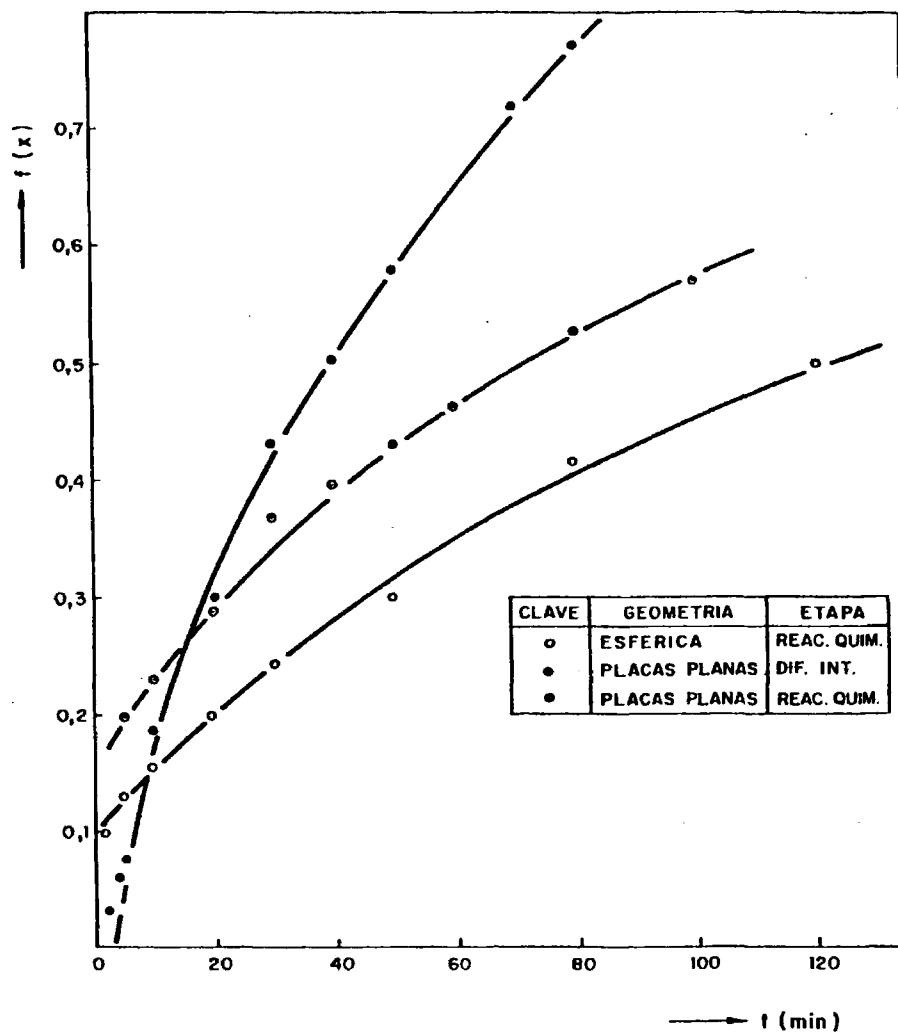


FIG. 44.- ESTUDIO DE DIFERENTES ETAPAS Y GEOMETRIAS SEGUN EL MODELO DE NUCLEO DECRECIENTE.

#### 5.5.1.1.- Geometría del sólido: placas planas

Teniendo en cuenta la dificultad de atribuir una determinada geometría a la superficie de reacción -reaccionante impregnado en un inerte-, se pensó en considerar una geometría de placas planas en el sólido, para realizar el ajuste de los resultados experimentales.

Las ecuaciones que representan al modelo cuando controla la difusión externa o la etapa de reacción química son idénticas, no pudiendo conocerse, a partir de resultados experimentales, cual de ellas es la controlante.

Para el control de cualquiera de las etapas citadas, la representación de la conversión frente al tiempo debe ajustarse a una línea recta que pase por el origen de coordenadas.

Tanto los coeficientes de ajuste de la regresión lineal -varían entre 0,82 y 0,77- como la representación misma -figura 44- permiten destacar la posible utilización de las etapas citadas.

Si los resultados experimentales se ajustan al modelo cuando el control está en la difusión interna, representando el cuadrado de la conversión frente al tiempo se obtiene una línea recta. Se han realizado estas representaciones para los distintos experimentos obteniéndose unos coeficientes de correlación entre 0,94 y 0,97, esto unido a unos valores de la ordenada en el origen distintos de cero -varían entre -25,0 y -10,1- hacen que el modelo sea descartado.

En la figura 44 se hace la representación gráfica para el experimento I-15, como puede observarse el ajuste a una línea recta es incorrecto.

#### 5.5.2.- MODELO HOMOGENEO

En la Introducción se ha comentado la escasa utilidad del modelo. En el estudio presente, que el modelo debe ser restringido el caso de una sola etapa controlante, cuando la etapa de reacción química es extremadamente lenta, la ecuación que define el modelo es idéntica a la de Núcleo Decreciente cuando controla la difusión externa y se ha comprobado el mal ajuste del mismo.

Cuando controla la difusión interna, el modelo no se diferencia de el de Núcleo Decreciente con el control de esta misma etapa, por lo que no se aporta un nuevo análisis.

#### 5.5.3.- MODELO DE GRANULOS

Como se ha apuntado en la Introducción, cuando la aplicación de este modelo solo es posible con las restricciones apuntadas ante-

riormente, se transforma en el modelo de Núcleo Decreciente con ligeras variaciones que se exponen a continuación. Lo expuesto acerca del modelo de Núcleo Decreciente es válido para este modelo en lo que respecta a la variación de  $f(X)$  con el tiempo de reacción, por tanto, se descarta el posible control de la etapa de difusión interna o de la reacción química.

La diferencia entre el modelo de Núcleo Decreciente y el de "granulos" cuando controla la difusión externa está en la ecuación que define al tiempo de conversión total, ya que mientras en el primero el tiempo de conversión total viene definido por la ecuación (27), para el segundo es de la forma:

$$\tau_{Dg} = \frac{\rho \left( \frac{V_p F_p}{A_p} \right)^2}{2b F_p D_{eA} C_{Ag} (1-\epsilon)} \quad (62)$$

En consecuencia, se pueden utilizar los valores del tiempo de conversión total de las tablas 27 y 32 en la determinación del coeficiente de difusión efectivo.

Los parámetros de la ecuación (62) que toman un valor constante y conocido en los experimentos son:

$$\begin{aligned}
 \rho_S &= 3,53 \cdot 10^{-3} \text{ moles de CuCl/cm}^3 \text{ partícula} \\
 A_P &= 2,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g partícula} \\
 F_P &= 3 \text{ (geometría esférica)} \\
 V_P &= 9,44 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ CuCl/g de partícula} \\
 \epsilon &= 0,929
 \end{aligned}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (62), así como el valor de la concentración de cloro y el tiempo de conversión total para cada experimento -expuestos en la tabla 33-, se obtiene el coeficiente de difusión efectivo para cada uno de los experimentos, de los que -como se deduce de la fig. 45- para una misma temperatura, todos los valores del coeficiente de difusión pueden considerarse iguales, excepto para aquellos experimentos en los que se varía la concentración de cloro.

En la figura 45 las líneas (1) y (3) se representa la variación del coeficiente de difusión con la temperatura para la concentración de cloro mas baja y mas alta, respectivamente. Los puntos de la línea (2) son el valor medio de los experimentos realizados a cada temperatura para la concentración de cloro de  $4,04 \cdot 10^{-6}$  moles/cm<sup>3</sup>, tanto en los experimentos en que se utilizaba aire húmedo como en aquellos en que se utilizaba aire seco. La línea (4) responde a condiciones similares a la (2), con la diferencia de que sus puntos corresponden al intervalo de temperatura de 34 a 75 °C, en el que se utilizaba aire húmedo como gas inerte.

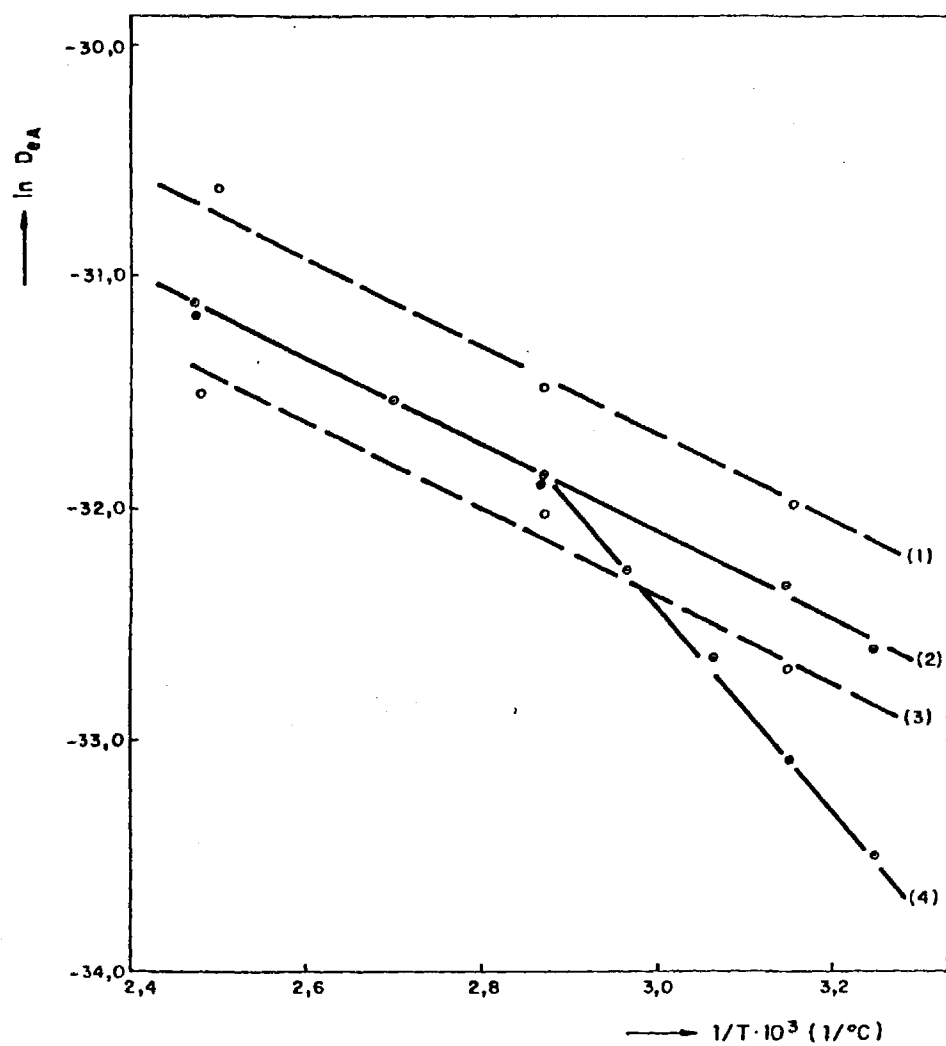


FIG: 45.- VARIACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVO CON LA TEMPERATURA.



Las líneas comentadas responden a una ecuación similar a la (56). En la tabla 34 se expresan los valores de los parámetros de esta ecuación para cada una de las líneas de la figura, así como el coeficiente de correlación del ajuste.

TABLA 34.- Valores de los parámetros que definen las líneas de la figura 45

Línea	$C_{Ag} \cdot 10^6 \left( \frac{\text{moles de cloro}}{\text{cm}^3} \right)$	$D_o \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \right)$	$E_D \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	Coeficiente de correlación
(1)	2,02	$6,05 \cdot 10^{-12}$	0,932	0,999
(2)	4,04	$3,13 \cdot 10^{-12}$	0,933	0,999
(3)	2,02	$1,78 \cdot 10^{-12}$	0,900	0,980
(4)	4,04	$1,745 \cdot 10^{-9}$	2,04	0,986

Como puede observarse en la tabla 34, tanto los valores del factor preexponencial como de la energía de activación son inferiores a los obtenidos utilizando el modelo de Núcleo Decreciente.

El modelo presenta la ventaja de no atribuir al coeficiente de difusión efectivo una variación con el tamaño de partícula; sin embargo los bajos valores obtenidos para el citado coeficiente, muy diferentes de los obtenidos para el cloruro cuproso puro -apartado 4- hace pensar en que el modelo debe ser desechado.

6.- DESCOMPOSICION TERMICA DE  
CLORURO CUPRICO IMPREGNADO  
EN ALUMINA

#### 6.- DESCOMPOSICION TERMICA DE CLORURO CUPRICO IMPREGNADO EN ALUMINA

La mayoría de los estudios realizados sobre la descomposición térmica del cloruro cúprico se refieren a la descomposición del citado compuesto puro (134,135,146,148), pues, si bien, existen trabajos sobre dicha reacción cuando el cloruro cúprico contiene impurezas -cloruro potásico- se basan, fundamentalmente, en el cálculo de las presiones de equilibrio de cloro para diferentes composiciones del sólido (149, 150).

No se dispone de información acerca de la descomposición de cloruro cúprico impregnado en alúmina, que es el sistema aquí estudiado.

Teniendo en cuenta las dificultades del estudio cinético de las descomposiciones térmicas, incrementadas por la presencia de inertes, se realizará, en primer lugar, el estudio cinético en termo balanza, en régimen no isoterma, aplicando para ello los modelos matemáticos normalmente utilizados en descomposiciones térmicas, los cuales se describen en el siguiente apartado. Posteriormente, se completa el estudio realizando la descomposición en un lecho fijo y en régimen isoterma, comparando los resultados obtenidos en uno y otro caso.

#### 6.1.- ESTUDIO CINETICO EN REGIMEN NO ISOTERMO

Este estudio, que parte de termogramas obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento, se lleva a cabo con modelos cinéticos, los mas utilizados de los cuales se describen a continuación.

##### 6.1.1.- MODELOS CINETICOS

Los modelos cinéticos son, a la postre, diferentes métodos de resolución de las ecuaciones diferenciales de velocidad de reacción y calentamiento:

$$\frac{dX_T}{dt} = K(T) \cdot f(X_T) \quad (63)$$

$$\frac{dT}{dt} = a_e \quad (64)$$

Estos métodos se dividen, según la forma de tratar los resultados experimentales, en integrales y diferenciales.

#### 6.1.1.1.- Modelos integrales

Los modelos denominados integrales resuelven la ecuación resultante de (63) y (64) integrándola, con simplificaciones diferentes según los métodos. La ecuación, combinación de las anteriores, es de la forma:

$$\frac{dX_T}{f(X_T)} = \frac{A}{a_e} \cdot \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right] dT \quad (65)$$

Uno de los métodos de mayor aplicación, dada su sencillez, es el desarrollado por Horowitz-Metzger (151). Para resolver la ecuación (65) define la temperatura en un instante determinado como

$$T = \theta_T - T_I \quad (66)$$

Siendo  $T_I$  la temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima y  $\theta_T$  la diferencia entre la temperatura en un instante y la del punto de inflexión.

A la función de la conversión se le supone la forma:

$$f(X_T) = (1-X)^n \quad (67)$$

En consecuencia se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln (1 - X_T)^{1-n} = \ln (1-n) + \frac{E_T}{R} \frac{\theta_T}{T_I^2} \quad (68)$$

Siendo  $n$  una constante denominada "orden de reacción" que no debe confundirse con la magnitud así nominada en Cinética Química Aplicada.

El valor de  $n$  se determina mediante la ecuación:

$$1 - X_{TI} = n^{1/1-n} \quad (69)$$

Si bien, otros autores (152) proponen la ecuación (70) para su cálculo:

$$1 - X_{TI} = 1,062 n^{1/1-n} \quad (70)$$

Coats y Redfern (153,154) partiendo de la expresión general -ecuación (65)- y de  $f(X_T)$  definido según la ecuación (67), mediante un cambio de variable y las simplificaciones oportunas, llegan a:

$$\ln \frac{(1-X_T)^{1-n}}{(1-n)T^2} = \ln \frac{A}{ae} \cdot \frac{R}{E_T} \left( 1 - \frac{2 R T}{E_T} \right) - \frac{E_T}{RT} \quad (71)$$

en la que el primer sumando del segundo miembro permanece prácticamente constante con la variación de la temperatura, y por tanto, la

determinación, de  $E_T$  cuando  $n$  es conocido, puede realizarse con facilidad.

Cuando  $n = 1$ , la ecuación integrada toma la forma:

$$\ln \left( - \frac{\ln(1-X_T)}{T^2} \right) = \ln \frac{A R}{a_e E_T} \left( 1 - \frac{RT}{E_T} \right) - \frac{E_T}{RT} \quad (72)$$

cuya aplicación es similar a la de la ec. (71).

Satava (155,156), partiendo de la ecuación (65), introduce diferentes formas -hasta nueve- de  $f(X_T)$  para la interpretación de la ecuación citada, eligiendo aquella que mejor se ajuste a los resultados experimentales.

El desarrollo que se sigue según este método, es similar a los descritos anteriormente: una vez elegida la  $f(X_T)$ , se representan los distintos valores que toma la función de la conversión de la ecuación integrada frente al inverso de la temperatura. La representación que mejor se ajuste a una recta será la utilizada para describir el sistema.

Este método, en general, conlleva un laborioso tratamiento matemático para el cálculo de  $E_T$ .

No obstante, el valor del parámetro  $E_T$  puede determinarse a partir de la pendiente de la recta, según la ecuación:



$$E_T = \frac{R (-m \pm m^2 + 8 m T_m)}{2} \quad (73)$$

Siendo  $m$  la pendiente y  $T_m$  la temperatura media del intervalo en el que se produce la descomposición.

#### 6.1.1.2.- Modelos diferenciales

Estos modelos proporcionan información a cerca de los parámetros  $E_T$  y  $n$  sin integrar la ecuación (65). Las ventajas que presentan son de tipo matemático, pues su desarrollo es menos laborioso, siendo el inconveniente principal los errores que se cometen en la obtención de la velocidad de descomposición como magnitud derivada, ya que normalmente, los datos experimentales son de magnitud integral.

Uno de los métodos más comunmente utilizados es el de Freeman-Carroll (156-158), según el cual partiendo de (65) y (66), tomando logaritmos de dichas ecuaciones expresadas en incrementos finitos, y reordenando las ecuaciones obtenidas, se llega a:

$$\frac{\Delta \left( \ln \frac{d X_T}{dt} \right)}{\Delta \left( \ln (1 - X_T) \right)} = n - \frac{E_T}{R} \left( \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln (1 - X_T)} \right) \quad (74)$$

ecuación de cuya representación gráfica puede obtenerse  $E_T$  y  $n$ .

El valor de  $A$  se determina por:

$$\ln \left( \frac{d X_T}{dt} \right) = n \ln (1-X_T) + \ln A - \frac{E}{RT} \quad (75)$$

En general, este método es poco preciso ya que se observa que los resultados dependen de los puntos que se tomen para calcular los incrementos.

Otros autores (159-161) han propuesto ligeros cambios en la aplicación del método, que le confieren un mayor rango de aplicación.

Siguiendo esta línea, Mickelson y Einhorn (162, 163) han desarrollado el denominado "método de los cocientes", que pretende evitar las fuentes de error del método anterior. Para ello, se calcula la velocidad de reacción en dos puntos diferentes del termograma, se divide una por la otra y se reordena la expresión hasta llegar a:

$$\ln \left( \frac{\left( \frac{d X_T}{dT} \right)_i}{\left( \frac{d X_T}{dT} \right)_j} \right) = - \frac{E}{R} \cdot \frac{T_j - T_i}{T_i \cdot T_j} + n \ln \left( \frac{1 - X_{Ti}}{1 - X_{Tj}} \right) \quad (76)$$

Para conocer  $E_T$  y  $n$  a partir de esta ecuación, se elige un valor constante del cociente  $(1-X_{Ti})/(1-X_{Tj})$  y se van tomando las pendientes y las temperaturas de aquellos puntos que cumplen dicha condición, representando los valores de la forma implícita en la ecuación (76).

Existen otros métodos, que varían de unos autores a otros, que se conocen generalmente con el nombre de "velocidades múltiples".

Los métodos se basan en la obtención de termogramas a diferentes velocidades de calentamiento. Como exponente de estos métodos se describe el de Friedman (164, 165), el cual parte de las ecuaciones (65) y (67), en las que tomando logaritmos se llega a:

$$\ln \left( a_e \frac{d X_T}{dT} \right) = - \frac{E_T}{R_T} + \ln \left( A (1-X_T)^n \right) \quad (77)$$

Fijado un valor de  $X_T$ , se representan los valores del primer miembro de (77) frente al inverso de la temperatura, para distintas velocidades de calentamiento obteniéndose una recta cuya pendiente permite conocer  $E_T$ , siendo el valor de la ordenada en el origen el segundo término del segundo miembro.

Si  $E_T$  se mantiene constante en un cierto intervalo de  $X_T$  se puede escribir:

$$\ln \left( a_e \frac{d X_T}{dT} \right) + \frac{E}{RT} = n \ln (1-X_T) + \ln A \quad (78)$$

que permite calcular  $n$  y  $A$ .

Existe, finalmente, un método mixto, denominado de "punto máximo" (166-171), que hace uso tanto de los métodos integrales como de los diferenciales.

Las descomposiciones presentan siempre un máximo de velocidad, salvo aquellas de orden cero. Teniendo en cuenta que la velocidad de calentamiento sigue una ley lineal, también existirá un máximo de variación de la conversión con la temperatura en el cual  $(d^2 X_T/d^2 T)$  será nula.

Derivando dos veces la ecuación general -ec. (65)- e igualando a cero la expresión resultante se puede obtener el valor de  $E_T$ :

$$E_T = \frac{n \cdot T_{\max}^2}{(1-X_T)_{\max}} \left( \frac{d X_T}{dT} \right)_{\max} \quad (79)$$

Este método presenta el inconveniente de no poder deducir  $n$  y  $A$  de forma sencilla.

#### 6.1.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

El estudio cinético en régimen no isoterma se ha realizado a partir de cuatro termogramas obtenidos en una termobalanza de la firma Mettler modelo TA2.

La cantidad de muestra era, aproximadamente, 0,12 gr en todos los ensayos, la atmósfera en la que fueron realizados era inerte-de helio, con un caudal de 6 l/hr- y las velocidades de calentamiento eran 3, 6, 10 y 20 °C/min, respectivamente. A la velocidad de 20 °C/min la variación de la temperatura se desviaba ligeramente de la linealidad.

En los termogramas obtenidos se puede observar que a la temperatura de 400 °C comienza un proceso endotérmico, identificado como sublimación de cloruros de cobre, por lo que los resultados no se consideraron significativos a partir de esa temperatura.

De dichos termogramas se han obtenido las variaciones de la conversión con la temperatura, resultando las curvas que se muestran en la figura 46.

### 6.1.3.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para realizar el estudio cinético de la descomposición se aplicaron los modelos descritos en 6.1.1.

#### 6.1.3.1.- Aplicación de los modelos integrales

Según el método de Horowitz-Metzger (151), en primer lugar se determina el parámetro  $n$ , a partir de la ecuación (69). Posteriormente, se representan los valores que toma el primer término de la ecuación (68) frente al parámetro  $\theta_T$  tal como se muestra en la figura 47. Como puede observarse, existen dos líneas claramente diferenciadas para cada velocidad de calentamiento. De dichas zonas, la correspondiente a bajas temperaturas presenta un coeficiente de correlación bajo, supuesta su variación lineal. El estudio se restringe a la zona de temperatura mas alta, dada la imposibilidad de determinar los parámetros del modelo para el intervalo de menor temperatura.

En la tabla 35 se exponen los parámetros de las rectas obtenidas en la figura 47 y los valores de  $E$ ,  $n$  y  $A$  deducidos de las mismas.

En dicha tabla se exponen los valores de  $n$  proporcionados por la ecuación (69), dado que los obtenidos a partir de la ordena

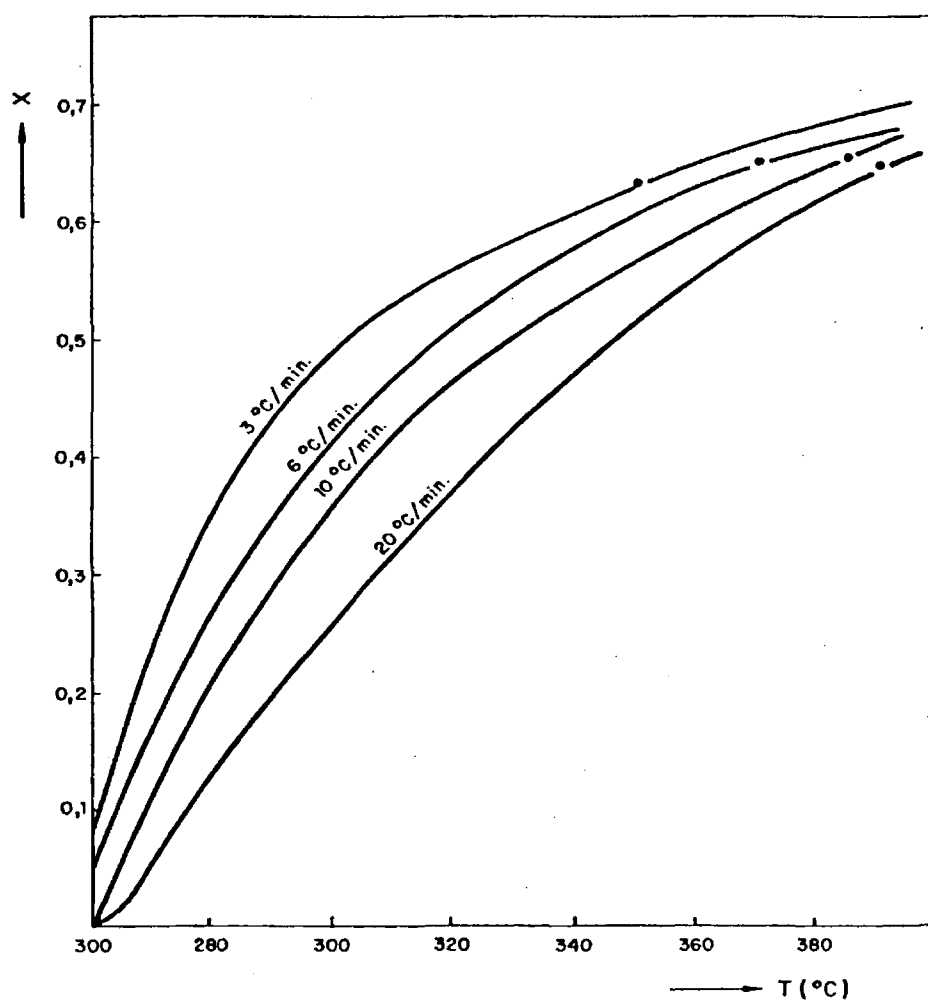


FIG. 46.- CONVERSION vs. TEMPERATURA A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO.

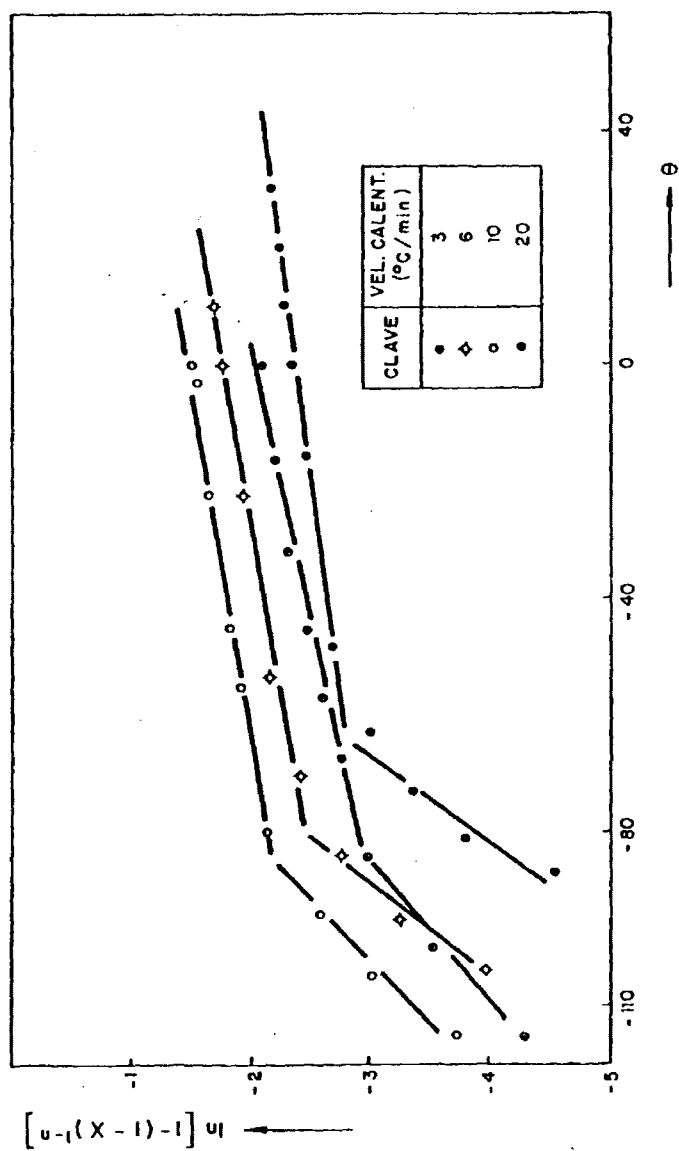


FIG. 47.- METODO DE HOROWITZ-METZGER.



da en el origen de las rectas, según la ecuación (67), son prácticamente coincidentes.

TABLA 35.- Método de Horowitz-Metzger (integral).

$a_e$ (°C/min)	pte.10 <sup>3</sup>	coefic. correl.	n	E (Kcal/mol)	A (min <sup>-1</sup> )
3	6,35	0,986	0,90	4,88	1,00
6	8,77	0,980	0,82	7,18	1,48
10	8,10	0,987	0,77	6,94	1,66
20	1,17	0,980	0,87	9,20	5,34

Para la aplicación del modelo de Coats-Redfern (153, 154), se parte de los valores de n obtenidos según el método anterior. Representando los valores que toma el primer miembro de la ecuación (71) frente al inverso de la temperatura -figura 48-, se obtienen también dos líneas diferentes para cada velocidad de calentamiento; también ahora el ajuste por regresión lineal, para el intervalo de temperaturas más bajas, presenta un coeficiente de correlación menor que para temperaturas superiores. Los parámetros característicos del modelo se determinan a partir de las rectas del intervalo de temperaturas superior, dado el dudoso ajuste para el intervalo de temperaturas inferior.

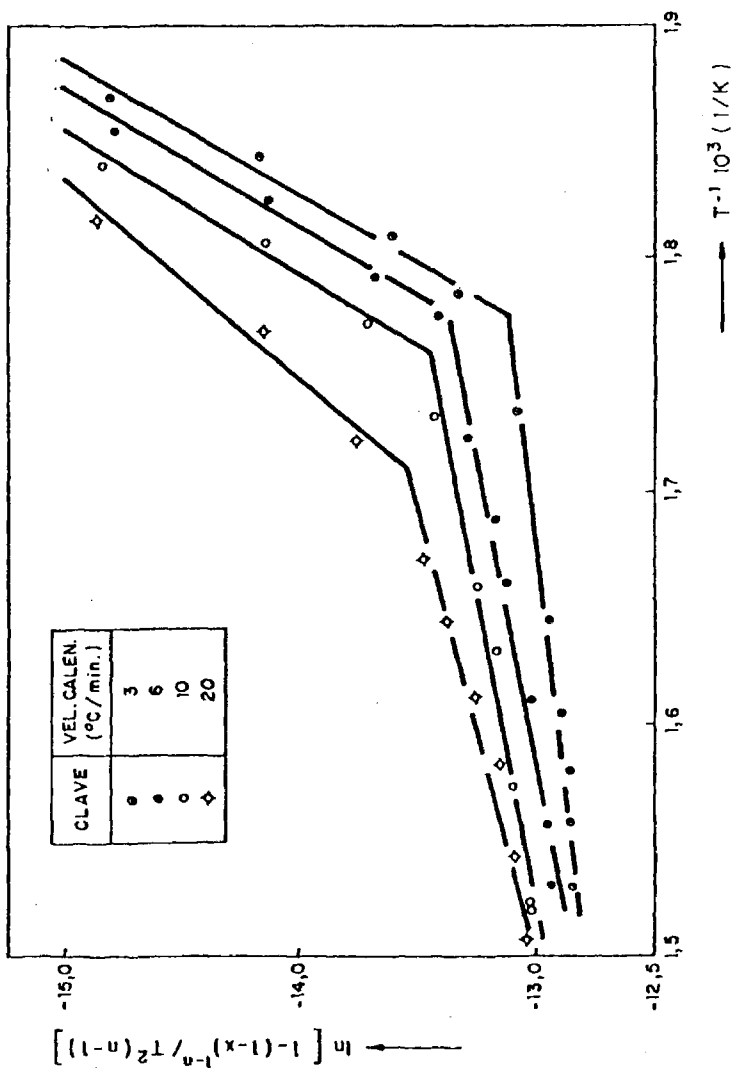


FIG. 48.- METODO DE COATS-REDFERN.

Los valores de los parámetros de las rectas y del modelo se muestran en la tabla 36.

TABLA 36.- Método de Coats-Redfern (Integral)

ae (°C/min)	pte.10 <sup>3</sup>	coefic. correl.	n	E (Kcal/mol)	A (min <sup>-1</sup> )
3	1,18	0,955	0,90	3,76	1,00
6	1,79	0,978	0,82	3,58	1,65
10	1,88	0,970	0,77	3,76	2,07
20	2,71	0,980	0,87	5,42	13,16

En dicha tabla se observa que los valores de E y A se desvían para la velocidad de calentamiento más alta, quizás debido a los problemas de calefacción expuestos en el apartado 6.1.2.

El método de Satava (155, 156) se ha utilizado con dos  $f(X_T)$  diferentes, las más comúnmente utilizadas:

$$f(X_T) = X_T^2 \quad (80)$$

$$f(X_T) = X_T \ln X_T + (1-X_T) \quad (81)$$

En cualquier caso, las líneas obtenidas en la representación de los  $f(X_T)$  frente al inverso de la temperatura no pueden suponerse rectas, dado que el coeficiente de correlación lineal simple obtenido en las representaciones es siempre inferior a 0,8.

#### 6.1.3.2.- Aplicación de los modelos diferenciales

Con el fin de aplicar el método de Freedman-Carroll (156-158), se realizan las oportunas operaciones con los resultados experimentales de forma que permitan la representación de los dos miembros de la ecuación (74), obteniéndose  $E_T$  y  $n$ .

Realizados los cálculos necesarios, se obtuvieron unas representaciones gráficas, para las distintas velocidades de calefacción, con un ajuste por regresión lineal muy deficiente, ya que el coeficiente de correlación era en todos los casos inferior a 0,7.

Con objeto de aplicar el método de los cocientes (162, 163), se tomaron valores para éstos de 2; 1,5 y 1,25. Aplicando posteriormente la ecuación (76) y representando el primer miembro frente a  $(T_j - T_i)/(T_i \cdot T_j)$ , se obtenían puntos cuyo ajuste a una recta, que es lo predicho por el método, presentaba un coeficiente de correlación alrededor de 0,80, por lo que, también en este caso, se decidió descartar el método para interpretar la cinética del sistema en estudio.

De los métodos denominados de "velocidades múltiples" se eligió el de Friedman (164, 165), dada su fácil aplicación. Para estudiar la viabilidad del método se representaron los valores que toma el primer miembro de la ecuación (77), para una  $X_T$  fija y distintas velocidades de calentamiento, frente al inverso de la temperatura. La obtención de un ajuste lineal para cada  $X_T$  significa un ajuste satisfactorio del modelo, pudiendo determinarse, a partir de estas representaciones, los parámetros cinéticos.

En la figura 49 se muestran las representaciones anteriormente comentadas, como puede observarse el ajuste es aceptable. En la tabla 37 se exponen los valores de los parámetros de las rectas, así como los de  $E_T$  obtenidos según este modelo.

TABLA 37.- Método de Friedman. (diferencial)

X	pte.10 <sup>4</sup>	Coefic. correl.	$E_T$ (Kcal/mol)
0,3	-1,211	0,989	24,22
0,4	-1,345	0,988	26,90
0,5	-1,342	0,980	26,84
0,6	-1,968	0,996	39,36

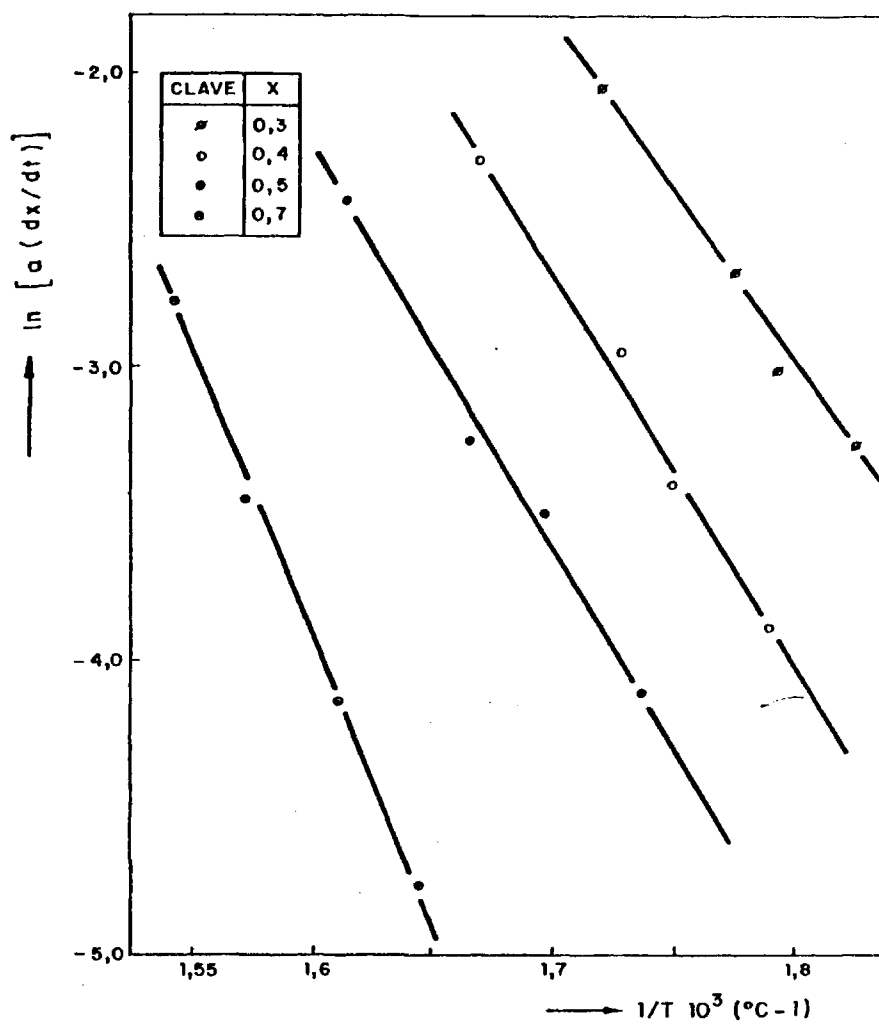


FIG. 49.- METODO DE FRIEDMAN PARA VELOCIDADES MULTIPLES.

Los valores obtenidos para  $n$  y  $A$ , según la ecuación (78), toman valores medios de 8 y  $1,5 \cdot 10^{12}$ , respectivamente.

#### 6.1.3.3.- Elección del modelo más adecuado

Los valores de  $E$  y  $A$ , proporcionados por los tres diferentes modelos que describen adecuadamente la velocidad de la reacción en estudio, son diferentes.

En consecuencia, parece conveniente elegir uno, aquel que pueda representar de forma más exacta el fenómeno de la descomposición del cloruro cúprico.

En principio, parece razonable descartar el método diferencial de Friedman pues, si bien el ajuste gráfico del mismo es aceptable, los valores de  $E_T$  son muy diferentes a los obtenidos por los métodos integrales. Por otra parte, los valores del denominado "orden de reacción",  $n$ , son excesivamente altos en relación con la teoría cinética de partida. Los valores de  $A$  proporcionados por dicho método son, también, bastante diferentes de los obtenidos por cualquiera de los otros dos.

De los métodos integrales, los valores del coeficiente de correlación, obtenidos por regresión lineal, son ligeramente superiores en el modelo de Coats -Redfer -tablas 35 y 36-. Además, la

variación de  $E_T$  con la velocidad de calefacción es también inferior en el citado método. Sin embargo, el valor de  $A$  presenta una mayor variación con la velocidad de calentamiento, pero exceptuando el valor obtenido para la velocidad de calentamiento más alta, cuyas posibles causas de variación se han comentado anteriormente, la variación de  $A$  puede considerarse aceptablemente pequeña.

Por otra parte, el valor medio de  $A$  para cualquiera de los dos métodos, eliminando el valor obtenido para la velocidad de calefacción de 20 °C/min, es similar, por lo que a  $A$  se le asignará un valor medio de los obtenidos por ambos métodos ( $A = 1,47 \text{ min}^{-1}$ )

Como puede observarse el valor de  $E_T$  varia ligeramente con la velocidad de calentamiento, por lo que para asignar un valor de este parámetro en la ecuación cinética, éste será la media de los obtenidos por el método de Coats-Redfern.

Respecto a  $n$ , el valor elegido es la media de los obtenidos para las diferentes velocidades de calentamiento (0,84).

En consecuencia con lo expuesto, la ecuación (63) puede escribirse ahora como:

$$\frac{dx_T}{dt} = 1,47 \cdot \exp \left[ \frac{3.700}{RT} \right] (1 - x_T)^{0,84} \quad (82)$$



Esta ecuación describe la cinética de la descomposición del cloruro cúprico impregnado en alúmina en las condiciones ensayadas.

#### 6.2.- ESTUDIO EN REGIMEN ISOTERMO

El objeto de este estudio es describir la descomposición de cloruro cúprico impregnado en alúmina en lecho fijo. La forma de operación será ahora más cercana a la práctica industrial que la descrita en el apartado anterior, en termobalanza, eliminando las probables limitaciones difusionales del estudio anterior.

La instalación montada para la realización de los experimentos, la forma de llevarlos a cabo y el método de análisis de las muestras obtenidas se han expuesto en los apartados 2 y 3 de la presente Memoria.

La conversión obtenida se calcula según la ecuación (58).

Las variables que se supone influyen en el sistema son las siguientes:

- Tiempo de reacción.
- Temperatura de operación.
- Velocidad lineal de nitrógeno.
- Diámetro de partícula.

#### 6.2.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS

Con el fin de determinar el límite a partir del cual la velocidad lineal de nitrógeno no tiene influencia en la velocidad global de proceso, se realizaron experimentos a diversas velocidades del mismo.

La temperatura de operación fué 370 °C y el radio medio de partícula 0,020 cm, en todos los casos.

Se observó que a partir de 0,60 cm/seg la conversión es independiente de la velocidad lineal de nitrógeno.

Para determinar el intervalo de temperatura en el que podía llevarse a cabo la descomposición, se realizaron una serie de experimentos con un radio de partícula de 0,02 cm y una velocidad lineal de 0,8 cm/seg. Se pudo observar que a temperaturas inferiores a 260 °C la descomposición no tiene lugar de forma apreciable, mientras que a temperaturas superiores a 390 °C, además de la descomposición, se produce sublimación de los cloruros de cobre.

#### 6.2.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se llevaron a cabo experimentos a diferentes tiempos de reacción y a temperaturas de 292, 323, 344 y 373 °C, empleando partículas de diámetro 0,020; 0,032; 0,051 y 0,081 cm.

Los resultados obtenidos, que se muestran en la figura 50, permiten hacer una serie de consideraciones:

- El radio de partícula no tiene influencia en la descomposición, dentro del intervalo de tamaños estudiado.
- La descomposición es importante durante el tiempo de calefacción, hasta llegar a la temperatura deseada en cada experimento.
- La conversión llega a un valor constante con el tiempo, siendo este valor diferente según la temperatura del experimento.

#### 6.2.3.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como puede apreciarse en la figura 50, el sistema evoluciona con el tiempo, durante un periodo más o menos breve, que depende de la temperatura de operación, hasta alcanzar una determinada conversión, valor que permanece invariable.

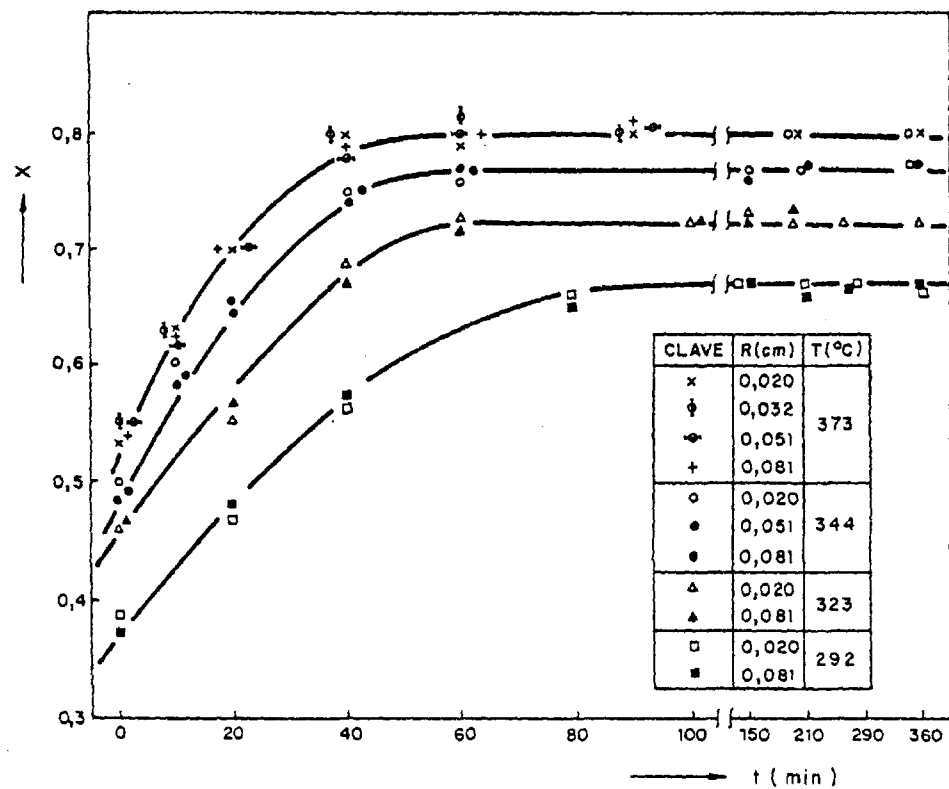


FIG. 50.- RESULTADOS EXPERIMENTALES. REGIMEN ISOTERMO.

Considerando el intervalo de tiempo en el que el sistema evoluciona, que como se ha indicado anteriormente, parte ya de una apreciable conversión -lograda en la calefacción del sistema hasta la temperatura de operación-, aplicando el método diferencial de datos cinéticos a la ecuación (63), a las diferentes temperaturas de operación, se pueden determinar los parámetros de la misma, resultando:

$$\frac{d X_T}{dt} = 1'01.10^3 \exp \left[ - \frac{8460}{RT} \right] (1-X_T)^{1'73} \quad (83)$$

Comparando los valores de los parámetros de esta ecuación con los deducidos en régimen no isoterma -ec. (82)-, puede observarse que los valores de  $n$  y  $E_T$  no coinciden.  $E_T$  ha aumentado apreciablemente, del orden del 100%, y la misma situación se aprecia en  $n$ . Cabe pensar (36), que estas diferencias son debidas a la existencia de grandes limitaciones difusionales en el estudio cinético realizado en termobalanza. Lo que es difícil de explicar, ya que la velocidad líneal de los gases que lamen el sólido depositado en los pequeños cristales debe ser muy baja.

Transcurrido un tiempo, la conversión alcanzada por el sistema permanece constante, figura 50, y el valor constante obtenido depende de la temperatura. -aumenta al aumentar la temperatura-.

En principio, esto puede ser debido a algún tipo de equilibrio alcanzado. Analizando el sistema se puede pensar en diversas interacciones que en él se pueden presentar:

- Quimiadsorción, del cloro desprendido en la descomposición, en la alúmina.
- Diversas formas de interacción de los cloruros de cobre con la alúmina que se van descomponiendo al aumentar la temperatura.

Para estudiar el fenómeno de la adsorción de cloro en la alúmina, se realizaron experimentos variando la temperatura -entre 18 y 150 °C-, radio de partícula de alúmina -entre 0,021 y 0,081 cm- y la concentración de cloro -entre el 5 y el 100%- en la corriente gaseosa.

De los resultados experimentales se deduce que la adsorción de cloro es un fenómeno muy rápido, pues ésta se produce en los cinco primeros minutos de la operación.

De las distintas variables estudiadas, solamente la concentración de cloro en la corriente gaseosa tiene influencia en la cantidad final de cloro adsorbida -variando esta cantidad entre  $2,4 \cdot 10^{-4}$  moles de cloro en un gramo de muestra, para la concentración mínima de cloro, y  $3,0 \cdot 10^{-4}$  moles para la corriente del 100% de  $\text{Cl}_2$ -.

Así mismo, se llevó a cabo la adsorción de  $\text{Cl}_2$  en alúmina previamente humedecida y secada, tratando de ver si esta operación -obligada en el interpretación de  $\text{CuCl}_2$ , apartado 5.1- tenía alguna acción sobre la adsorción y desorción de  $\text{Cl}_2$ . No se apreciaron diferencias en la cantidad adsorbida, con respecto a la alúmina sin humedecer.

Posteriormente, para estudiar la desorción de cloro se dispuso de alúmina, conteniendo cloro adsorbido, en un lecho fijo por el que se pasaba una corriente de nitrógeno a una velocidad lineal de 0,8 cm/seg.

Al igual que la adsorción, el diámetro de partícula no influye en la cantidad de cloro desorbida.

En la tabla 38 se expresan las cantidades retenidas después de la desorción a diferentes temperaturas, tanto para la alúmina sin humedecer como para la humedecida previamente.

Las muestras se analizaron después de estar durante 30 minutos a la temperatura deseada; si bien, la cantidad de cloro adsorbido no variaba después de 10 minutos a esa temperatura. Para todos los experimentos se partía de alúmina conteniendo  $3,0 \cdot 10^{-4}$  moles de cloro por gramo de muestra.

TABLA 38.- Contenido de cloro en alúmina después de la desorción.

T °C	$\frac{\text{moles de cloro}}{\text{gr de muestra}} \cdot 10^4$	
	En alúmina	En alúmina hidratada y secada.
155	1,88	1,88
185	1,76	1,76
215	1,70	1,70
243	1,66	1,68
275	1,56	1,56
303	1,48	1,48
333	1,40	1,41
350	1,38	1,36
392	1,36	1,36

Conocidos estos datos de equilibrio de quimiadsorción de  $\text{Cl}_2$  se ha intentado relacionar dicha adsorción con los resultados obtenidos en el estudio de la descomposición de  $\text{CuCl}_2$  impregnado en alúmina. Considerando la posibilidad de un pseudoequilibrio en la partícula de alúmina entre los cloruros de cobre y el cloro, no se llega -por cálculos sencillos, fácilmente deducibles- a re-



sultados satisfactoriamente concordantes con la termodinámica<sup>(172)</sup> de la reacción de descomposición del cloruro cúprico. Esto no es extraño ya que la consideración del pseudoequilibrio citado supondría la acción del cloro, no en fase gaseosa, sino químicamente adsorbido.

En consecuencia, la única hipótesis razonable parece ser considerar el sistema en estudio muy complejo, existiendo la posibilidad de que coexistan distintas especies, provenientes de diferentes interacciones  $\text{CuCl-CuCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , algunas de las cuales se descomponen a una cierta temperatura, y otras a temperatura superior, explicando así la forma de las curvas de la figura 50.

243

7.- PROCEDIMIENTO PARA LA RETENCION  
DE CLORO

#### 7.- PROCEDIMIENTO PARA LA RETENCION DE CLORO

La producción de cloro ha aumentado de forma rápida en las últimas décadas, debido a su creciente utilización. Uso que se extiende tanto a la fabricación de productos acabados, como a pasos intermedios en otros procesos, abarcando compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica.

Estos últimos, de hecho, están siendo sustituidos por el propio cloro-caso de los hipocloritos-.

La producción de compuestos orgánicos clorados se incrementa continuamente, al hacerlo sus amplias áreas de aplicación: clorobenceno como materia prima del fenol, cloruro de vinilo en la fabricación de plásticos, tricloroetileno como disolvente, y el gran número de fungicidas, resinas sintéticas, etc.

Todos estos procesos, así como la propia fabricación de cloro, producen corrientes gaseosas con importantes concentraciones de cloro. En el apartado 1.2. de la presente Memoria se describieron los principales métodos de retención de este potentísimo contaminante:

Absorción en agua, absorción en disoluciones alcalinas, absorción en otros compuestos, tales como tetracloruro de carbono y ácido clorosulfónico.

Los métodos que utilizan absorción física no llegan a un aceptable agotamiento del cloro, mientras que los métodos de absorción en disoluciones alcalinas presentan la desventaja de obtener subproductos de poca utilidad.

Las reacciones cuya cinética ha sido estudiada en los apartados 5 y 6 de esta Memoria pueden ser la base de un nuevo método de retención de cloro. Este método consistiría en tratar las corrientes, conteniendo cloro, con cloruro cuproso, en condiciones adecuadas para transformarse en cloruro cúprico, agotando prácticamente el cloro de la corriente, y posterior regeneración, por descomposición térmica, del cloruro cuproso.

Este método parece de aplicación dudosa para concentraciones algo elevadas de cloro -por encima del 1%- ya que, dada la relativamente gran dilución del reactivo - $\text{CuCl}$ - en la alúmina, el lecho debería ser de grandes dimensiones para los caudales de corrientes gaseosas residuales normalmente empleados. Por lo expuesto, parece conveniente la utilización anterior de otros métodos cuando las concentraciones de cloro sean elevadas.

Con objeto de comprobar la posibilidad de utilización del método propuesto, se realizaron algunos experimentos. A diferencia de los ensayos cinéticos -en los que la concentración de cloro debía mantenerse constante en todo el lecho, por lo que se introducía en gran exceso-, ahora los experimentos se llevaron a cabo empleando bajas concentraciones de cloro en la corriente gaseosa alimentada al

lecho fijo -alrededor de 100 ppm-, a temperaturas entre 120 y 150 °C. Se comprobó en todos los casos, durante más de dos horas, que la concentración a la salida del lecho era inferior a 3 ppm.

Esta concentración no aumentaba hasta que la conversión del sólido, en la sección de salida del lecho, se situaba alrededor del 5%; momento para el que la conversión en la sección de entrada rebasaba el 80%. Durante este periodo de tiempo, podía observarse el desplazamiento de un frente de reacción -cambio de color- a lo largo del lecho, que confirma la efectividad de la retención del cloro.

La regeneración del reaccionante se llevaría a cabo por descomposición térmica del cloruro cúprico formado. Precisamente el método de regeneración puede ser una ventaja frente a la absorción con reacción química -en una disolución alcalina- para retener cloro; ya que esta última rinde unos subproductos de dudosa salida comercial. La descomposición térmica, con un inerte, de  $\text{Cl}_2\text{Cu}$ , en determinadas circunstancias podría proporcionar cloro líquido en condiciones rentables.

Como comprobación, se han realizado unas pruebas para verificar la capacidad de retención de cloro en sucesivos ciclos.

La reacción entre  $\text{ClCu}$  y  $\text{Cl}_2$  se llevó a cabo a 97 °C, y la descomposición del  $\text{Cl}_2\text{Cu}$ , a 350 °C, durante un tiempo de 90 y 60 minutos, respectivamente.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 39.

TABLA 39.- Ciclos de retención de cloro-regeneración.

Ciclo	$X_{ClCu} \rightarrow$	$X_{Cl_2Cu} \rightarrow$
1	0'96	0'78
2	0'97	0'77
3	0'95	0'78
4	0'99	0'76
5	0'97	0'77
6	0'99	0'78
7	0'96	0'78
8	0'98	0'77
9	0'97	0'78

El diagrama de flujo de la instalación para llevar a cabo el método descrito podría ser el mostrado en la figura 51.



392

## 8.- RESUMEN Y CONCLUSIONES



## 8.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 8.1.- RESUMEN

En la presente Memoria se informa de los resultados obtenidos al investigar la reacción de cloro con cloruro cuproso, tanto en partículas puras como impregnado en alúmina, para obtener cloruro cúprico. También se estudia la descomposición térmica del cloruro cúprico impregnado en alúmina.

Los experimentos encaminados a la obtención de la cinética de reacción de cloro con cloruro cuproso se realizaron en un reactor de lecho fijo, mientras que los encaminados al estudio de la descomposición fueron realizados en termobalanza -régimen no isoterma- y en lecho fijo -régimen isoterma-.

Las muestras de reacción en lecho fijo, para ambas reacciones, se disolvieron de forma diferente, según que el sólido estuviera constituido únicamente por cloruros de cobre o que, además, contuviera alúmina. Así, para partículas puras la disolución se llevaba a cabo con hidróxido amónico. Cuando las muestras contienen alúmina, la disolución se realizaba con hidróxido amónico, si lo que se determinaba en la misma eran cloruros, y, cuando el ión a determinar era cobre, la disolución se llevaba a cabo con hidróxido sódico concentrado a ebullición.

La determinación de cloruros se realizaba según el método de Volhard y la de cobre según el método del tiosulfato. Mediante unos sencillos calculos se determinaba la conversión obtenida.

Cuando los ensayos cinéticos se realizaban en termobalanza -descomposición térmica- los resultados de conversión se obtenían a partir de la pérdida de peso experimentada por el sólido.

Se estudió, en primer lugar, la cinética de reacción de cloro con cloruro cuproso puro. En experimentos previos se determinó el intervalo de temperatura en el que la reacción tenía lugar y podía ser estudiada. Este intervalo resultó ser relativamente estrecho, entre 60 y 77 °C. Posteriormente, se estudió la influencia de las variables que se supone influyen en la reacción. Así, se observó que la velocidad lineal de los gases no tienen influencia en la velocidad global del proceso, dentro de los límites estudiados -entre 14,7 y 27 cm/seg-.

La influencia de la temperatura se ha estudiado realizando ensayos a cuatro temperaturas diferentes -60, 64, 70 y 77°C-; la del radio de partícula, a las temperaturas de 60 y 77°C, y de la concentración de cloro también a esas dos temperaturas.

De la interpretación de los resultados experimentales se desprende que el modelo de Núcleo Decreciente, con el control de la difusión es el interior de la partícula, representa con exactitud aceptable la velocidad del proceso global.

A continuación, se estudiaron diferentes métodos de impregnación de cloruro cuproso en alúmina, observándose que la impregnación de cloruro cúprico y reducción posterior por descomposición térmica del mismo era una forma válida de obtención de cloruro cuproso impregnado.

Una vez impregnado el cloruro cuproso se estudió la cinética de reacción con cloro. Experimentos previos permitieron determinar el intervalo de temperatura en el que la reacción puede ser estudiada -entre 34 y 130 °C-. Se estudió, posteriormente, la influencia de la velocidad lineal de los gases -no tiene influencia dentro del intervalo estudiado, de 4,6 a 27,3 cm/seg-; la influencia de la temperatura de reacción -realizando experimentos a las temperaturas de 34, 45, 54, 65, 75, 98 y 130 °C-; del radio de partícula -0,020, 0,032, 0,051 y 0,081 cm- a las temperaturas de 34, 75 y 130 °C, y de la concentración de cloro -5, 10, 15 y 20% de cloro- a las mismas temperaturas.

La interpretación de los resultados experimentales se realizó según el modelo de Núcleo Decreciente con control de la difusión interna como etapa controlante, dado que este modelo se ajustó aceptablemente a los resultados experimentales.

Del estudio de la variación del coeficiente de difusión efectivo con la temperatura se observó que esta variación presentaba dos intervalos claramente diferenciados, uno entre 34 y 75 °C en el cual dicha variación era muy pronunciada, y otro entre 75 y 130 °C en el

cual la variación era menos pronunciada. De todas las posibles causas que puede llevar a estas diferencias se observó que era la humedad del gas inerte -aire en este caso- la que las producía.

Se realizaron experimentos utilizando aire seco como gas inerte, observándose que la variación del coeficiente de difusión efectivo, en todo el intervalo de temperatura, era similar a la obtenida en el intervalo entre 75 y 130 °C con aire húmedo.

Las diferencias entre el modelo y los resultados experimentales se centraban principalmente en que, según estos, el radio de partícula no tenía influencia en el proceso global, mientras que el modelo predice una variación con el diámetro; esto se debe, presumiblemente, a que, dada la compleja geometría del sistema impregnado, el radio de partícula no es una magnitud significativa de la misma.

Por otra parte, la influencia de la concentración de cloro era inferior a lo que predice el modelo de reacción. Ello parece debido a que, de la misma forma que en las zeolitas, con las que el sólido reaccionante presenta similitudes, la difusión en el interior de la partícula no sigue la ley de Fick.

Con el fin de evitar estas diferencias se intentó la utilización de otros modelos de reacción, sin conseguirse una mayor aproximación a los resultados experimentales de la que presenta el modelo elegido. Solamente el modelo de gránulos parece explicar la no influencia del diámetro de partícula. Sin embargo, los valores del

coeficiente de difusión obtenidos por este método son mucho menores de los obtenidos para el sólido sin impregnar.

Para el estudio cinético de la descomposición térmica se realizaron, en primer lugar, ensayos en termobalanza, obteniéndose, por aplicación del modelo cinético de descomposición que mejor se ajustaba -modelo de Coats-Redfern- los parámetros cinéticos que definen la descomposición. Posteriormente, se realizó la descomposición en un lecho fijo, en conducciones isotermas, con nitrógeno como gas inerte. La variación de la conversión con el tiempo observada experimentalmente, pone de manifiesto que la descomposición tiene lugar, de forma apreciable, durante el calentamiento necesario para alcanzar la temperatura deseada y que, alcanzada una determinada conversión, que depende de la temperatura, ésta no aumenta con el tiempo.

Para el intervalo en el que la conversión variaba con el tiempo, a temperatura constante, se determinaron los parámetros cinéticos según la ecuación de partida de los modelos utilizados en el estudio en termobalanza.

Para encontrar las posibles causas por las que se llega a una conversión invariable, se realizaron experimentos de absorción de cloro en alúmina, cuyos resultados no explican satisfactoriamente los encontrados en la descomposición del  $\text{CuCl}_2$ , así que parece que las interacciones en el sistema son aún más complejas.

Finalmente, se propone un método de retención de cloro en corrientes gaseosas residuales, mostrando, también un diagrama, muy esquemático, de la posible instalación.

## 8.2.- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- El cloruro cuproso puede ser utilizado para adsorber cloro de corrientes gaseosas residuales de bajo contenido en cloro (hasta el 20% en volumen) y a temperaturas no demasiado altas (a partir de 60 °C).
- 2.- En el proceso, el cloruro cuproso se transforma en cloruro cúprico, según el modelo cinético de Núcleo Decreciente en el que la resistencia controlante es la difusión en el cloruro cúprico producido. El intervalo de validez para ello es presión atmosférica y temperatura entre 60 y 77 °C.

El coeficiente de difusión efectivo del cloro en cloruro cúprico, para el proceso citado, varía con la temperatura de la forma:

$$D_{eA} = 1,426 \cdot 10^{-4} \exp \left( - \frac{1220}{RT} \right) \quad (\text{cm}^2/\text{seg})$$

- 3.- El empleo de cloruro cuproso puro tiene, sin embargo, el inconveniente de un bajo rendimiento en la conversión de sólido reaccionante. Por ello, se ha encontrado mas favorable emplear alúmina como soporte del cloruro cuproso.

La reacción de cloro con cloruro cuproso impregnado en alúmina se produce de forma apreciable a partir de 34 °C. Se obtienen conversiones totales a temperaturas entre 100 y 130 °C y tiempos del orden de 60 min.

- 4.- El modelo cinético para el cloruro cuproso soportado sobre alúmina es el mismo -Núcleo Decreciente con el control de la difusión en el producto sólido de reacción- que sin soporte.

El coeficiente de difusión efectivo del cloro varía con la temperatura según la ecuación:

$$D_{eA} = D_0 \cdot \exp \left( - \frac{1000}{RT} \right)$$

donde  $D_0$  varía entre  $0,26 \cdot 10^{-4}$  y  $2 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/seg.

- 5.- No obstante, se observan algunas discrepancias entre el modelo propuesto y los resultados experimentales, que son debidos a tres causas: Vapor de agua contenido en el gas, radio de partícula y concentración de cloro.

La presencia de vapor de agua en la corriente gaseosa provoca un aumento de  $E_D$ , en el intervalo de temperatura entre 34 y 75 °C.

Al aumentar el radio de partícula,  $D_0$  incrementa su valor. Esto puede deberse a la compleja geometría del sistema, con jnjunto soporte-cloruro cuproso, en que el radio de partícula no es una magnitud característica de la misma.

El efecto de la concentración de cloro, sobre la velocidad de reacción, menor de la linealidad predicha por el modelo puede deberse a las complejas especies químicas formadas por la interacción cloro-alúmina-cloruro cuproso-cloruro cúprico.

- 6.- La descomposición isotérmica de cloruro cúprico impregnado en alúmina se produce en el intervalo de temperaturas de 260 a 390 °C. A temperaturas superiores a 390 °C la descomposición va acompañada de sublimación.
- 7.- La descomposición isotérmica de cloruro cúprico es independiente del tamaño de partícula y alcanza conversiones constantes con el tiempo, crecientes con la temperatura de funcionamiento. Este comportamiento puede ser explicado por la interacción del cloro desorbido de la alúmina con los cloruros cúprico y cuproso.



- 8.- La ecuación cinética del proceso para la etapa en la que la conversión varía con el tiempo es:

$$\frac{dx_T}{dt} = 1,01 \cdot 10^3 \exp \left[ - \frac{4860}{RT} \right] (1-x_T)^{1,73}$$

Estudiada la misma reacción en termobalanza, se obtiene una ecuación cinética de orden y energía de activación menores, lo que es explicable considerando que, en este caso, el control de la velocidad se debe a una etapa física (difusión externa).

- 9.- Se propone un método para la recuperación de cloro contenido en gases residuales a presión atmosférica basado en la reacción entre cloro y cloruro cuproso soportado sobre alúmina -a temperatura entre 70 y 130 °C- y posterior recuperación del cloruro cuproso por descomposición térmica -a 340-360 °C- del cloruro cúprico formado.

558

9.- NOMENCLATURA

## 9.- NOMENCLATURA

- A: Factor preexponencial.
- a: Coeficiente estequiométrico del reaccionante gaseoso.
- $A_p$ : Superficie por unidad de masa ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
- $a_e$ : Velocidad de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
- b: Coeficiente estequiométrico de reaccionante sólido
- C: Término estadístico de corrección.
- C: Concentración de reaccionante ( $\text{moles-g}/\text{cm}^3$ )
- $C'$ : Concentración en la zona de reacción ( $\text{moles-g}/\text{cm}^3$ )
- $C^*$ : Concentración de equilibrio en la zona de reacción ( $\text{moles-g}/\text{cm}^3$ )
- $C''$ : Concentración de gránulos ( $\text{moles-g}/\text{cm}^3$ ).
- $C_{Ag}$ : Concentración de cloro en la corriente gaseosa ( $\text{moles-g}/\text{cm}^3$ )
- $c_p$ : Calor específico medio de sólido a presión constante ( $\text{cal/mol.g.}^{\circ}\text{C}$ ).
- $c_{pe}$ : Calor específico del producto de reacción a presión constante ( $\text{cal/mol.g.}^{\circ}\text{C}$ )
- $c_{pe}'$ : Calor específico del sólido reaccionante a presión constante ( $\text{cal/mol.g.}^{\circ}\text{C}$ ).
- $D_e$ : Coeficiente de difusión efectivo ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

- $D'_e$ : Coeficiente de difusión efectivo en el reaccionante sólido ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).
- $D''_e$ : Coeficiente de difusión efectivo en los gránulos ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).
- $D_0$ : Factor preexponencial en la ecuación (51) ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).
- $E$ : Energía de activación ( $\text{Kcal/mol}$ ).
- $F_{\text{exp}}$  y  $F_{0,01}$ : Parámetros estadísticos.
- $F_p$ : Factor de forma de la partícula.
- $f(x)$ : Función de la conversión.
- $(\Delta H)$ : Calor de reacción ( $\text{cal/mol-g}$ ).
- $h_c$ : Coeficiente de transferencia de calor por convección del fluido ( $\text{cal/cm}^2.\text{seg}.\text{°C}$ ).
- $h_{Ra}$ : Coeficiente de transferencia de calor por radiación ( $\text{cal/cm}^2.\text{seg}.\text{°C}$ ).
- $K$ : Parámetro de la ecuación (40).
- $K(T)$ : Parámetro de la ecuación (64).
- $k_e$ : Conductividad térmica efectiva de los productos de sólidos de reacción ( $\text{cal/cm}.\text{seg}.\text{°C}$ ).
- $k'_e$ : Conductividad térmica efectiva del reaccionante sólido. ( $\text{cal/cm}.\text{seg}.\text{°C}$ ).
- $k_{mA}$ : Coeficiente de transferencia de materia a través de la película gaseosa que rodea al sólido ( $\text{cm/seg}$ ).

$k_s$ :	Constante de velocidad de reacción basada en la superficie de reacción ( $\text{cm}^4/\text{mol}.\text{seg}$ ).
$\overline{k_s}$ :	Constante de velocidad de reacción equivalente, basada en la superficie de reacción ( $\text{cm}^4/\text{mol}.\text{seg}$ ).
$k_s''$ :	Constante de velocidad de reacción basada en la superficie de los gránulos ( $\text{cm}^4/\text{mol}.\text{seg}$ ).
$k_v$ :	Constante de velocidad de reacción basada en el volumen ( $\text{cm}^3/\text{mol}.\text{seg}$ ).
$L_p$ :	Longitud de poro por unidad de volumen ( $\text{cm}^{-2}$ ).
$m$ :	Pendiente.
$n$ :	Orden de reacción respecto al reaccionante sólido. Número de resultados experimentales en el estudio estadístico.
$Q_{\text{gen}}$ :	Velocidad de generación de calor ( $\text{cal}/\text{seg}$ ).
$Q_{\text{perd}}$ :	Velocidad de pérdida de calor ( $\text{cal}/\text{seg}$ ).
$R$ :	Constante de los gases perfectos ( $\text{cal}/\text{mol}.\text{°C}$ ).
$R$ :	Radio de partícula ( $\text{cm}$ ).
$R''$ :	Radio de gránulo ( $\text{cm}$ ).
$r$ :	Distancia al centro de la esfera ( $\text{cm}$ ).
$r''^*$ :	Radio equivalente de gránulo no reaccionado ( $\text{cm}$ ).
$r_p$ :	Radio de poro ( $\text{cm}$ ).
$r_s$ :	Velocidad de reacción del sólido ( $\text{moles}/\text{cm}^3.\text{seg}$ ).

$SC_A$ : Suma de cuadrados debidos al error analítico.  
 $S_{tC}$ : Suma total de cuadrados.  
 $SC_{tra}$ : Suma de cuadrados de tratamientos.  
 $T$ : Temperatura (K).  
 $t$ : Tiempo (seg).  
 $t_e$ : Tiempo de reacción completa de la primera etapa (seg).  
 $V_L$ : Velocidad lineal de los gases (cm/seg).  
 $V_p$ : Volumen de partícula (cm<sup>3</sup>/gr).  
 $X$ : Conversión.  
Resultado experimental en el estudio estadístico.

## MODULOS ADIMENSIONALES

$$N_{Sh}: \text{Número de Sherwood} = \frac{k_{mA} R}{D_{eA}}$$

$$N_{Sh}^I: \text{Número de Sherwood en la zona de sólido reaccionante} = \frac{k_{mA} R}{D_{eA}^I}$$

$$\phi_S: \text{Modulo de Thiele modificado} = \frac{a R \bar{k}_S C_{So}}{D_{eA}}$$

$$\phi_S'': \text{Módulo de Thiele modificado para gránulos} = \frac{a R'' k_S'' C_{So}}{D_{eA}''}$$

$$\phi_V: \text{Modulo de Thiele} = R \left( \frac{k_V C_{So}}{b D_{eA}} \right)^{1/2}$$

$$\phi_V': \text{Modulo de Thiele en la zona de sólido reaccionante} =$$

$$= R \left( \frac{k_V C_{So}}{b D_{eA}^I} \right)^{1/2}$$

## SIMBOLOS GRIEGOS

- $\epsilon$ : Porosidad de partícula.
- $\epsilon'$ : Porosidad de reaccionante sólido.
- $\xi$ : Radio adimensional ( $r/R$ ).
- $\eta$ : Factor de efectividad.
- $\theta$ : Parámetro definido según (66) ( $^{\circ}K$ ).
- $\theta_v$ : Tiempo adimensional definido por la ecuación (16).
- $\theta_{vc}$ : Tiempo adimensional para la primera etapa de reacción, definida según (14).
- $\rho$ : Densidad molar (moles/cm<sup>3</sup>).
- $\sigma$ : Temperatura de inflexión en termogramas.
- $\tau$ : Tiempo de conversión total (seg).
- $\tau_c$ : Tiempo necesario para la disgregación del sólido (seg).
- $\tau_g$ : Tiempo necesario para la disgregación de los gránulos (seg).
- $\omega$ : Parámetro adimensional del modelo del Núcleo Disgregado.



## SUBINDICES

- A: Valor de la magnitud para el reaccionante gaseoso.
- c: Valor de la magnitud en la superficie de reacción.
- D: Valor de la magnitud cuando la etapa controlante es la difusión en el interior de la partícula.
- I: Valor de la magnitud en el punto de inflexión del termograma.
- i,j: Valor de la magnitud en los puntos i,j.
- ij: Relativo al experimento i del bloque j.
- m: Valor de la magnitud en el límite entre la zona de difusión y la zona de reacción.
- o: Valor inicial de la magnitud.
- P: Valor de la magnitud cuando controla la difusión externa .
- R: Valor de la magnitud cuando controla la reacción química.
- s: Valor de la magnitud para el reaccionante sólido.
- s: Valor de la magnitud en la superficie de reacción.
- T: Relativo a la descomposición térmica.
- ( $T_c$ ): Valor de la magnitud a la temperatura  $T_c$ .
- ( $T_o$ ): Valor de la magnitud a la temperatura  $T_o$ .
- w: Valor que toma la magnitud en la pared de lecho.

200

## 10.- BIBLIOGRAFIA

10.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- CARBERRY, J.J.; "Chemical and Catalytic Reaction Engineering". Ed. McGraw-Hill, Nueva York (1976).
- 2.- WHEELER, A.; en Emmet, P.H. (ed) "Catalysis" Vol. II. Cap. 2. Reinhold P. Corp, Nueva York (1955).
- 3.- WAKAO, N, y SMITH, J.M.; *Chem. Eng. Sci.* 17, 825 (1962).
- 4.- FOSTER, R.N. y BUTT, J.B.; *A.I.Ch.E.J.* 12, 181 (1966).
- 5.- MASON, E.A., MALIAUSKAS, A.P. y EVANS, R.B.; *J. Chem. Phys.* 46, 3199 (1967).
- 6.- MASON, E.A. y EVANS, R.B.; *J. Chem. Educ.* 46, 358 (1969).
- 7.- YOUNGQUIST, R.; *Ind. Eng. Chem.* 62 (8), 52 (1970).
- 8.- LANGMUIR, I.; *J. Amer. Chem. Soc.* 40, 1361 (1918)
- 9.- HOUGEN, O.A. y WATSON, K.M.; "Chemical Process Principle" Parte III, J. Wiley, Nueva York (1950).
- 10.- FRANK-KAMENETSKII, D.A.; "Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics". Princeton University Press, Princeton, N. J. (1955).

- 11.- WALKER, Jr. P.L., RUSINKO, F. y AUSTIN, L.G.; *Advan. Catal.* XI, 133 (1959).
- 12.- BIRD, R.B., STEWARD W.E. y LIGHTFOOT, E.N. "Fenomenos de transporte" Ed. Reverté Barcelona (1978).
- 13.- McADAMS, W.H. "Heat Transmisión" Ed. McGraw-Hill, Nueva York (1954).
- 14.- GEBHART, B., "Heat Transfer" Ed. McGraw-Hill, Nueva York (1971).
- 15.- SCHECHTER, R.S. y GIDLEY, J.L.; *A.I.Ch.E.J.* 15, 339 (1979)
- 16.- WATANABE, S. y YOSHINAGA, M.; *Sumitomo J.* 77, 323 (1965)
- 17.- BALCON, R., BATY, L., HOVENT, L. y POOS, A.; *J. Metals* 93, (Junio 1967).
- 18.- CHANG, M.C., VLANTY, J. y WESTNER, D.W.; *Ironmaking Conf.*, 26 AIME, Chicago (1967).
- 19.- VON ENDE, H., GREGE, J., THOMALLA, S. y HOFMANN, E.E.; *Stahl und Eisen* 90 (13), 667 (1970)
- 20.- BLEIFUSS, R.L.; *Trans AIME* 247, 225 (1970).
- 21.- WENZEL, W. y GUDENAW, H.W.; *Stahl und Eisen* 90 (13) 689 (1970).

- 22.- BALCON, R. y Col.; *J. Metals* 93 (Junio 1965).
- 23.- SETH, B.B. y ROSS, H.Y.; *Trans AIME* 233, 180 (1965).
- 24.- SURTEES, N., STONE, H.E. y DANIELL, B. L.; *J. Iron Steel Inst. London* 208 (7), 669 (1970).
- 25.- OFFROY, C., *Rev. Met (Paris)* 66 (7,8), 491 (1969).
- 26.- LEVENSPIEL, O.; "Ingenieria de la Reacción Química" 2ª ed. Ed. Reverté. Barcelona (1974).
- 27.- BISCHOFF, K.B.; *Chem. Eng. Sci.* 18, 711 (1963).
- 28.- FRISCHAT, G.; *Angew Chem.* 86 (12), 389 (1974).
- 29.- ISHIDA, M. y WEN, C.Y.; *Chem. Eng. Sci.* 23, 125 (1968).
- 30.- WEN, C.Y. y WANG, S.C.; *Ind. Eng. Chem.* 62 (8). 30 (1970).
- 31.- ISHIDA, M. y WEN C.Y.; *A.I.Ch.E.J.* 14, 311 (1968).
- 32.- WEN, C.Y.; *Ind. Eng. Chem.* 60 (9), 34 (1968)
- 33.- TAO, L.C.; *A.I.Ch.E.J.* 13, 165 (1967)
- 34.- TAO, L.C.; *A.I.Ch.E.J.* 14, 720 (1968)

- 35.- TIEN, L.C. y CHURCHILL, S.W.; *A.I.Ch.E.J.* 11, 790 (1965).
- 36.- WANG, S.C. y WEN, C.Y.; *A.I.Ch.E.J.* 18 (6), 1231 (1972).
- 37.- AUSMAN, J.M. y WATSON, C.C.; *Chem. Eng. Sci.* 17, 323 (1962).
- 38.- CALVELO, A. y CUNNINGHAM, R.E.; *J. Catal.* 17, 277 (1970).
- 39.- PETERSEN, E.E.; *A.I.Ch.E.J.* 3, 443 (1957).
- 40.- ROSSBERG, M. y WICKE, E.; *Chem. Ingr. Tech*, 28, 181 (1956).
- 41.- WALTER, R. y col.; *Adv. Cat* 11, 133 (1959).
- 42.- ISHIDA, M. y WEN, C.Y.; *Chem. Eng. Sci.* 26, 1031 (1971).
- 43.- ISHIDA, M. y WEN, C.Y.; *Chem. Eng. Sci.* 26, 1043 (1971).
- 44.- BEVERIDGE, G.S y GOLDIE, P.; *Chem. Eng. Sci.* 23, 913 (1968).
- 45.- CANNON, K.J. y DEMBIGH, K.G.; *Chem. Eng. Sci.* 6, 145 (1957).
- 46.- SHEN, J. y SMITH, J.M.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* 4, 293 (1965).
- 47.- ARIS, R.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* 6, 315 (1967).
- 48.- CANNON, K.J. y DEMBIGH, K.G.; *Chem. Eng. Sci.* 6, 164 (1957).

- 49.- REGENAS, W y ARIS, R.; *Chem. Eng. Sci.* 20, 60 (1965).
- 50.- OGAWA, Y.; *Tech. Rep.* 9, 175 (1929).
- 51.- WEIS, P.B. y GOODWIN, R.D.; *J. Catal.* 2, 397 (1963).
- 52.- WEIS, P.B. y GOODWIN, R.D.; *J. Catal.* 6, 227 (1966).
- 53.- ISHIDA, M. y SHIRAI, T.; *J. Chem. Eng. Jap.* 2, 175 (1969).
- 54.- ISHIDA, M. y SHIRAI, T.; *J. Chem. Eng. Jap.* 2, 180 (1969).
- 55.- ISHIDA, M., YOSHINO, K, y SHIRAI, T.; *J. Chem. Eng. Jap.* 3, 49 (1970).
- 56.- WEN, C.Y., NAN, C.Y.; *A.I.Ch.E.J.* 22 (6) 1012 (1976).
- 57.- FELDKIRCHNER, H.L. y HUEBLER, J.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 4 (2), 134 (1965).
- 58.- WEN, C.Y. y HUEBLER, J.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 4, (2), 142 (1965).
- 59.- WEN, C.Y. y HUEBLER, J.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 4 (2) 147 (1965).
- 60.- WEN, C.Y. y WEI, L.Y.; *A.I.Ch.E.J.*, 16 (5), 848 (1970).

- 61.- JARRY, R.L. y STEINDLER, M.J.; *J. Inor. Nucl. Chem.* 29, 1591 (1967).
- 62.- JARRY, R.L. y STEINDLER, M.J.; *J. Inor. Nucl. Chem.* 30, 127 (1968).
- 63.- COSTA, E.C. y SMITH, J.M.; *A.I.Ch.E.J.* 17, 947 (1971).
- 64.- KAWASAKY, E., SANS CRAINTE, J. y WALSH, T.J. *A.I.Ch.E.J.* 17, 947 (1971).
- 65.- McKEWAN, W.M.; *Trans. AIME.* 212, 791 (1958).
- 66.- McKEWAN, W.M.; *Trans. AIME.* 218, 2 (1960).
- 67.- McKEWAN, W.M.; *Trans. AIME.* 221, 140 (1961).
- 68.- OTAKE, T. y TONE, S.; *J. Chem. Eng. Jap.* 31, 71 (1967).
- 69.- SOHN, H.Y. y SZEKELY.; *Chem. Eng. Sci.* 27, 763 (1972).
- 70.- SZEKELY, J.; LIN, C.I. y SOHN, H.Y.; *Chem. Eng. Sci.* 28, 1975 (1973).
- 71.- SOHN, H.Y. y SZEKELY, J.; *Chem. Eng. Sci.* 28, 1169 (1973).
- 72.- SZEKELY, J. y SOHN, H.Y.; *Inst. Min. Met. Trans. Sect. C* 82, 192 (1963).



- 73.- SZEKELY, J., EVANS, J.W. y SOHN, H.Y.; "Gas-solid Readtions". Ed., Academic Press. Nueva York (1976).
- 74.- SZEKELY, J. y EVANS, J.W.; *Chem. Eng. Sci.* 25, 1091 (1970).
- 75.- SZEKELY, J. y EVANS, J.W.; *Chem. Eng. Sci.* 26, 1901 (1971).
- 76.- TIEN, R.H. y TURDOGAN, E.T.; *Met. Trans.* 3, 2039 (1972).
- 77.- PAPANSTASSIOU, D. y BITSIANES, G.; *Met. Trans.* 4, 477 (1973).
- 78.- SZEKELY, J. y EVANS, J.W.; *Met. Trans.* 2, 1691 (1971).
- 79.- SZEKELY, J. y EVANS, J.W.; *Met. Trans.* 2, 1699 (1971).
- 80.- LUSS, D.; *Can. J. Chem. Eng.* 46, 154 (1968).
- 81.- WICKE, E.; *Symp. Comb.* 15 P.245 Van Nostrand-Reinhold Pricenton, Nueva Jersey (1955).
- 82.- DAMKOHLER, G.; *Z. Phy. Chem.* A193, 16 (1943).
- 83.- PRATER, C.D.; *Chem. Eng. Sci.* 8, 284 (1958).
- 84.- NEWMAN, J.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* 7, 514 (1968).
- 85.- LEE, E.S.; "Quasilinearization and Invariant Inbedding". Ed. Academic Press, Nueva York (1968).

- 86.- EVANS, J.W.: "Tesis Doctoral" SUNY. Bufalo (1970).
- 87.- CALVELO, A. y SMITH, J.M.; *Proc Chemeca* (1970).
- 88.- MCKEWAN, W.M.; *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.* 212, 791 (1958).
- 89.- THEMELIS, N.J. y GAUVIN, W.H.; *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.* 227, 290 (1963).
- 90.- WHILHELM, A.J. y STPIERRE, F.R.; *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.* 221, 1267 (1961).
- 91.- QUEST, J.M., WADSWORTH, M.E. y LEWIS, J.R. *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.* 218, 545 (1960).
- 92.- HANSEN, J.P., RUSHTON, T.N. y KHALAFALLA, S.E.; U.S. Bur. Mines Rep. Invest. 6712 (1966).
- 93.- PAPANASTASIOU, O. y BITSIANES, G.; *Met. Trans.* 4, 487 (1973).
- 94.- PARK, J.Y. y LEVENSPIEL, O.; *Chem. Eng. Sci.* 30, 1207 (1975).
- 95.- PARK, J.Y. y LEVENPIEL, O.; *Chem. Eng. Sci.* 32, 233 (1977).
- 96.- CALVELO, A y CUNNINGHAM, R.E.; *J. Catal.* 17, 1 (1970).
- 97.- WILLIAMS, R.J.; CALVELO, A y CUNNINGHAM, R.E.; *J. Catal.* 19, 363 (1970).

- 98.- LEMCOFF, N.O., CALVELO, A. y CUNNINGHAM, R.E.; *Lat. Am. Chem. Eng. Appl. Chem.* 1, 3 (1971).
- 99.- FRIEDLENDER, A.G., CALVELO, A. y CUNNINGHAM, R.E.; *J. Catal.* 21, 321 (1971).
- 100.- MENDOZA, E., CUNNINGHAM, R.E. y RONCO, J.J.; *J. Catal.* 17, 277 (1970).
- 101.- WILLIAMS, R.J., CALVELO, A. y CUNNINGHAM, R.E.; *Can. J. Chem. Eng.* 50, 486 (1972).
- 102.- WILLIAMS, R.J. y CUNNINGHAM, R.E.; *Can. J. Chem. Eng.* 51, 231 (1973).
- 103.- ROACH, G.I. y PROSSER, A.P.; *Trans. Inst. Min. Met. Sec. C*, 87, 129 (1978).
- 104.- FAN, L.S., MIYANAMI, K. y FAN, L.T.; *Chem. Eng. J. (Lausane)* 13 (1), 13 (1977).
- 105.- LEVENSPIEL, O.; *Chem. Eng. J. (Lausane)*. 15 (1), 74 (1978).
- 106.- FAN, L.S., MIYANAMI, K. y FAN, L.T.; *Chem. Eng. J. (Lausane)*. 15 (3), 174 (1978).
- 107.- ISHIDA, M.; *Kagaku Kogaku*, 42 (7), 387 (1978).

- 108.- SATO, K. y SIYAMA, T.; *Kagaku Kogaku Kombunshu* 4 (6), 567 (1978).
- 109.- BOHNSTEDT, W.; *Congr. Chem. Eng. Chem. Equ. Des. Aut. 5th*, K, K 3.6 (1975).
- 110.- LEUNG, R. y GIDASPOW, D; *A.I.Ch.E.J.*, 20, 840 (1974).
- 111.- GIDASPOW, D., DHARIA, S. y LEUNG, L.; *Chem. Eng. Sci.* 31 (5), 337 (1976).
- 112.- CHROSTOWSKI, J.W. y CHRISTOS, G.; *ACS Symp. Ser.*, 65 (1978).
- 113.- BRYSON, H.W.; *Oregon State Coll. Eng. Expt. Sta. Circ.*, 29, 147 (1963).
- 114.- BRYSON, H.W., *Chem. Eng.* 64 (6), 154 (1957)
- 115.- KINOSZ, L.W.; Patente U.S.A. 3,965,249 Junio 1976
- 116.- HOWARD, F.S. y PORT, G.D.; Patente U.S.A. 3,357,796. Diciembre 1967.
- 117.- STERN, A.C.; "Air pollution" vol III. Academic Press. Nueva York (1968)
- 118.- MOLYNEUX, F.; *Chem. Proc. Eng.* 43, 267 (1962)
- 119.- Patente U.S.A. 2,868,325, Enero 13, 1959.
- 120.- HARRISON, L.G. y NG CHING; *Trans. Faraday Soc.* 76 (6), 1787 (1971).

- 121.- HARRINSON, L.G. y NG CHING; *Trans. Faraday. Soc.* 76 (6), 1801 (1971)
- 122.- CINI, R., GUARINI, G. y FERRONI, E.; *Ann. Chím. [Rome]* 51, 1113 (1961)
- 123.- CINI, R., GUARINI, G., FERRONI, E. y TADDEI, S.; *Ann. Chím. [Rome]* 51, 1129 (1961)
- 124.- BROWN, G.H. y SALLEE, E.M.; "Química Cuantitativa" Reverté Barcelona (1967)
- 125.- AYRES, G.H.; "Quantitative Analytical Chemistry". Harper and Row, Nueva York (1968).
- 126.- BURRIEL, M.; LUCENA, F. y ARRIBAS, S. "Química Analítica Cuantitativa". Paraninfo, Madrid (1970).
- 127.- BAUER, E.L.; "Manual de Estadística para Químicos". Alambra, Madrid (1974).
- 128.- SMITH, J.M.; "Chemical Engineering Kinetics", 2° ed., Cap. 8, McGraw Hill, Tric., Nueva York (1970)
- 129.- Patentes Esso, U.S.A. 3,363,974 Enero 1968.
- 130.- Patente Esso, U.S.A. 3,575,885 Abril 1971.

- 131.- PASCAL, P.; "Nouveau Traité de Chimie Minérale". Vol. III, Mason, Paris (1957).
- 132.- HUNTRESS, E.H.; "Organic Chlorine Compounds". J. Wiley, Nueva York (1948).
- 133.- CUENCA SANCHEZ DE CASTRO, D.; Tesis Doctoral, Madrid (1973).
- 134.- WALTER-LEVY, L. y GOREAUD, M.; *Bull. Soc. Chim.* 2, 444 (1971)
- 135.- LE VAN, M.; PERINET, G. y BIANCO, P.; *J. Chim. Phys.* 63, 719 (1966).
- 136.- G. JODRA, L.; ROMERO, A. y GARCIA-OCHOA, F.; *An. Quím.* 75 (1), 85 (1979).
- 137.- EVERLY, P.E.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 (2), 140 (1969)
- 138.- FRIEDLER, K. y GELBIN, D.; *J. Chem. Soc.* 74 (10), 2423 (1978)
- 139.- RUTHEVEN, D.M. y LOUGHLIN, K.F.; *Trans. Faraday. Soc.* 76 (6), 1661 (1971).
- 140.- EVERLY, P.E. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8 (2), 145 (1969).
- 141.- BRANDT, W.W. y RUDLOFF, W.; *J. Phys. Chem.* 71 (12), 3948 (1967)

- 142.- LOUGHLIN, K.F. y RUTHVEN, D.M.; *Chem. Eng. Sci.* 27, 2401 (1972)
- 143.- RUTHVEN, D.M. y LOUGHLIN, K.F.; *Chem. Eng. Sci.* 26, 577 (1971)
- 144.- BRANDT, W. y RUDLOFF, W.; *J. Phys. Chem. Solids* 25, 167 (1964)
- 145.- RUTHVEN, D.M. y LOUGHIN, K.F.; *Chem. Eng. Sci.* 26, 1145 (1971)
- 146.- WALTER-LEVY, L. y GOREAUD, M.; *Bull. Soc. Chim.* 2789 (1970)
- 147.- LE VAN, G., PERINET, G. y BIANCO, P.; *J. Bull. Soc. Chim* 361 (1966)
- 148.- BILTZ, W. y FISCHER, W.; *Z. Anorg. Chem.* 166, 200 (1927)
- 149.- FONTANA, C.M., GORIN, E., KIDDER, G.A. y MEREDITH, C.S.; *Ind. Eng. Chem.* 44 (2), 364 (1952).
- 150.- GORIN, E., FONTANA, C.M. y KIDDER, G.A.; *Ind. Eng. Chem.* 40 (11), 2128 (1948).
- 151.- HOROWITZ, H.H. y METZGER.; *Anal. Chem.* 35, 1464 (1963)
- 152.- GYULAI, G. y GREENHOW, E.J.; *Thermochim. Acta.* 6, 254 (1973)
- 153.- COATS, A.W. y REDFERN, J.P.; *Nature* 20, 88 (1964)

- 154.- COATS, A.W. y REDFERN, J.P.; *Polym. Letters.* 3, 917 (1965)
- 155.- SATAVA, V.; *Thermochim. Acta.* 2, 243 (1971)
- 156.- SATAVA, V. y SKVARA, F.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 52, 591 (1966).
- 157.- FREEMAN, E.S. y CARROLL, B.; *J. Phys. Chem.* 62, 394 (1958)
- 158.- FREEMAN, E.S. y CARROLL, B.; *J. Phys. Chem.* 73, 751 (1969)
- 159.- FLYNN, J.H. y WALL, L.A; *J. Res. Not. Bur. Stand.* 70A, 487 (1966).
- 160.- JOHNSON, D.W. y GALLAGHER, P. K.; *J. Phys. Chem.* 76, 1474 (1972).
- 161.- BURKE, J.; "The Kinetic of Phase Transformations in Metals", Pergamon Press, Nueva York (1965).
- 162.- MICKELSON, R.W. y EINHORN, I.N.; *Thermochim. Acta.* 1, 147 (1970).
- 163.- MICKELSON, R.W.; "Kinetics Interpretations in Thermogravimetric Analysis", Wayne State Univ. Public. (1969).
- 164.- FRIEDMAN, H.L.; *J. Polymer Sci.* 6, 183 (1965).



- 165.- FRIEDMAN, H.L.; *J. Macromol. Sci.* A1 (1), 57 (1967)
- 166.- SESTAK, J., SATAVA, V. y WENDLAND, W.; *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 1885 (1965)
- 167.- TURNER, R.S., HOFFMAN, J., SCHNITZER, M.; *Can. J. Chem.* 41, 243 (1963).
- 168.- MAGNUSSON, J.A.; *Anal. Chem.* 36, 1807 (1964).
- 169.- KOSTAND, P.; *Nature* 179, 1362 (1957)
- 170.- NEWKIRK, A.E.; *Anal. Chem.* 32, 1558 (1960).
- 171.- REICH, L.; *Polym. Lett.* 2C, 621 (1964)
- 172.- KUBASCHEWSKY y EVANS, J.W.; "Metalurgical Thermochemistry" Pergamon Press. Londres (1955).

